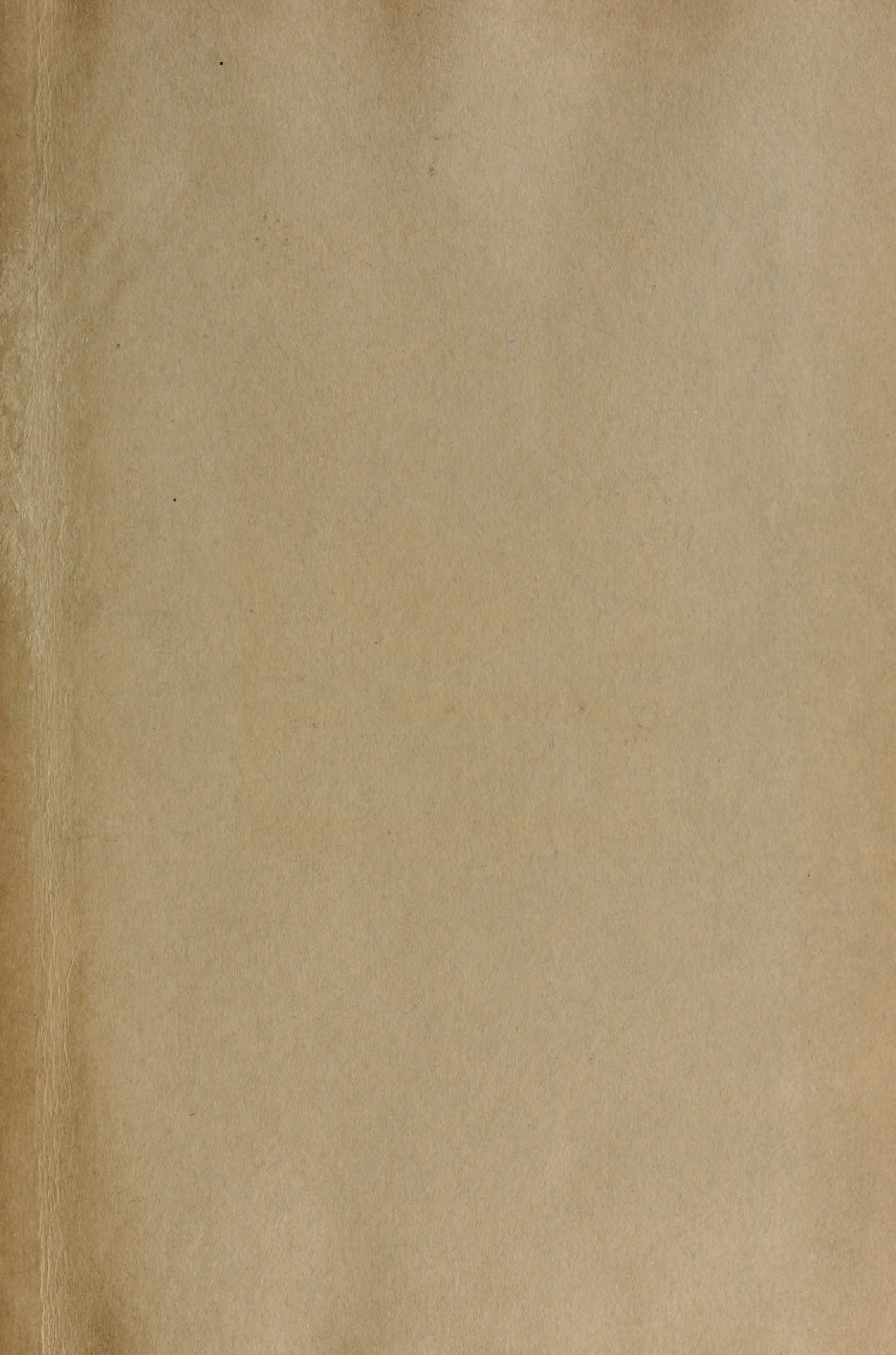
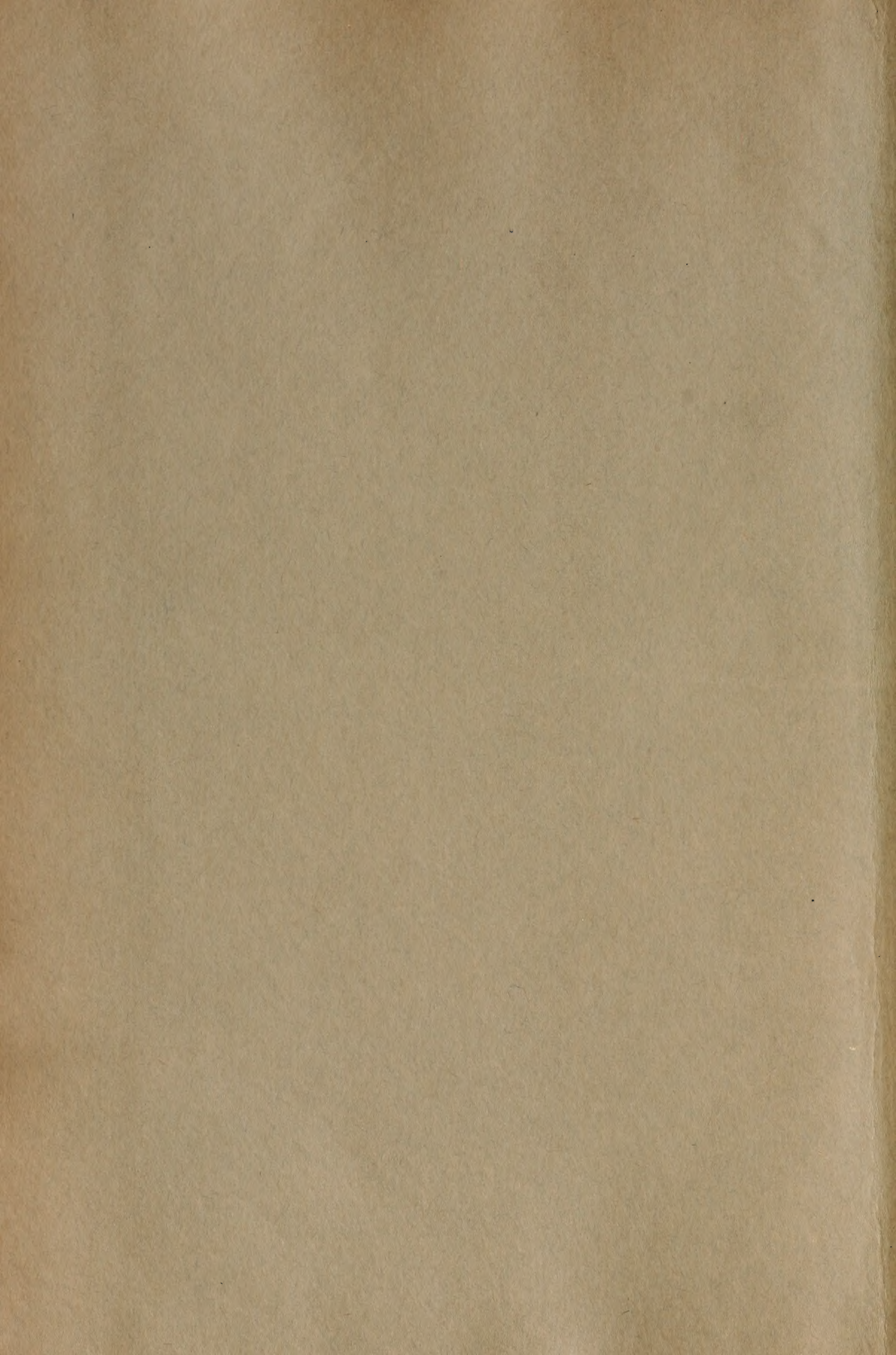



BOSTON·PUBLIC·LIBRARY·
1819·ROBERT·CHARLES·BILLINGS·1899
From the income of the
Robert Charles Billings
Fund





ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

DRITTER ERGÄNZUNGSBAND.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

DRITTER ERGÄNZUNGSBAND,

ENTSPRECHEND DEM DRITTEN BANDE DES HAUPTWERKES.

SCHLUSSTERMIN FÜR DIE
VOLLSTÄNDIGE BERÜCKSICHTIGUNG DER LITTERATUR: 1. JULI 1902.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.
COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.
1904.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT.

Specieller Theil.

Aromatische Reihe.

VII. Diketone und Oxydiketone.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XIV—XVI.*)

VIII. Triketone 242

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XVI.*)

IX. Tetraketone 246

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XVI.*)

IXa. Pentaketone und Hexaketone.

IXb. Chinole.

X. Chinone.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XVII—XX.*)

XI. Campherarten.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXI—XXII.)

XII. Kohlenwasserstoffe.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXII—XXV.*)

XIV. Bitterstoffe und indifferente Stoffe.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXV—XXVII.*)

XV. Farbstoffe.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXVII—XXVIII.*)

a) Natürlich vorkommende Farbstoffe.

b) Künstlich dargestellte Farbstoffe.

XVI. Gerbstoffe.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXVIII.*)

Furanreihe.

XVII. Einkernige Furankörper.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXVIII—XXX.*)

XVIII. Zweikernige Furankörper.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXX.*)

XIX. Dreikernige Furankörper.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXX*)

XX. Vierkernige Furankörper.

Pyranreihe.

XXa. Einkernige Pyranverbindungen.

A. Stammkerne.

B. Carbonsäuren.

1. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

2. Säuren mit fünf und mehr Atomen Sauerstoff.

C. Ketoderivate der Pyranverbindungen (Pyrone) und deren Hydroxylderivate.

1. Monoketoverbindungen.

Seite

Hydroxylverbindungen.

Carbonsäuren.

Ketoverbindungen.

XXI. Einkernige Thiophenkörper.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXI—XXXII.*)

XXII. Mehrkernige Thiophenkörper.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXII.*)

Seite

XXIII. „Fünfgliedrige Thiophenkörper“, Penthiophenkörper, Thiopyranverbindungen.

Stickstoffhaltige Verbindungen.

XXIV. Natürlich vorkommende Basen, Alkaloïde.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXII—XXXVIII.*)

Verzeichniss der vorkommenden Abkürzungen.

I. Verzeichniss der Litteratur-Quellen mit ihren Abkürzungen für das Hauptwerk und die Ergänzungsbände.

(Die für die Ergänzungsbände seit 1. Januar 1897 [s. Vorwort, Ergänzungsband I S. V-VI, VIII-IX] regelmässig und im Original benutzten Zeitschriften sind durch Cursivdruck kenntlich gemacht.)

Abkürzung	Titel	Für den III. Ergänzungsband vollständig bearbeitet bis
A.	*Liebig's Annalen der Chemie*	**322**, 391
A. ch.	*Annales de chimie et de physique*	[7] **26**, 288
Am.	*American chemical Journal*	**27**, 504
Am. Soc.	*Journal of the American chemical Society*	**24**, 596
A. Pth.	*Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*	**48**, 161
Ar.	*Archiv der Pharmacie*	**240**, 320
B.	*Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*	**35**, 2306
B. Ph. P.	*Beiträge zur chem. Physiologie und Pathologie*	**2**, 296
Bl.	*Bulletin de la société chimique de Paris*	[3] **27**, 640
Bulet.	Buletinul societații de sciințe din Bucuresci.	
C.	*Chemisches Centralblatt*	**1902** I, 1430
C. r.	*Comptes rendus de l'Académie des sciences*	**134**, 1608
Ch. J.	*Chemische Industrie*	**25**, 300
Ch. Z.	*Chemiker-Zeitung (Cöthen)*	**26**, 600
Chem. N.	*Chemical News*	**85**, 312
D.	Dingler's Polytechnisches Journal.	
D.R.P.	Patentschrift des Deutschen Reiches.	
El. Ch. Z.	*Elektrochemische Zeitschrift*	**9**, 72
Fr.	*(Fresenius') Zeitschrift für analytische Chemie*	**41**, 268
Frdl.	Friedländer's Fortschritte der Theerfarbenfabrication (Berlin, Springer).	
G.	*Gazzetta chimica italiana*	**32** I, 484
Gm.	L. Gmelin's Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. Band 1—4 (1848—1870) u. Supplementband 1—2 (1867—1868).	
Grh.	Gerhardt, Traité de chimie organique. 4 Bde. (1853—1856).	
H.	*(Hoppe-Seyler's) Zeitschrift für physiologische Chemie*	**35**, 464
J.	Jahresbericht der Chemie.	
J. pr.	*Journal für praktische Chemie*	[2] **65**, 600
J. Th.	Jahresbericht der Thierchemie.	
L. V. St.	*Landwirthschaftliche Versuchsstationen*	**57**, 168
M.	*Monatshefte für Chemie*	**23**, 511
P.	Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie.	
P. C. H.	*Pharmaceutische Centralhalle*	**43**, 348
P. Ch. S.	*Proceedings of the Chemical Society*	**18**, 178
Ph. Ch.	*Zeitschrift für physikalische Chemie*	**41**, 128
R.	*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*	**21**, 122
R. A. L.	*Atti della reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)*	[5] **11** I, 579
Soc.	*Journal of the chemical Society of London*	**81**, 820
W.	*Annalen der Physik* (früher Wiedemann, z. Zt. Drude)	[4] **8**, 720
Z.	Zeitschrift für Chemie.	
Z. a. Ch.	*Zeitschrift für anorganische Chemie*	**31**, 384
Z. Ang.	*Zeitschrift für angewandte Chemie*	**1902**, 636
Z. B.	*Zeitschrift für Biologie*	**43** (N. F. **25**), 124
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	**8**, 424
Z. Kr.	*Zeitschrift für Krystallographie*	**36**, 320
Ж.	*Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft*	**34**, 438

☛ **Zeittafel der für die chemische Litteratur wichtigsten Journale von 1850—1899 s. Ergänzungsband I, S. 9.**

2. Fernere Abkürzungen.

a. = unsymmetrisch.
B. = Bildung.
conc. = concentrirt.
corr. = corrigirt.
D = Dichte.
D^{16} = Dichte bei 16°.
D^{16}_4 = Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser v. 4°.
Darst. = Darstellung.
Hptw. = Hauptwerk (3. Aufl. von BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie).
i. D. = im Dampf.
K = Elektrolytische Dissociationsconstante.
Kp = Siedepunkt.
Kp_{740} = Siedepunkt unter einem Drucke von 740 mm.
n (in Verbindung mit Namen) = normal.
n (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungscoëfficient.
% = Procent.
%*ig* = procentig.
rac. = racemisch.
s. = symmetrisch.
s. o. = siehe oben.
s. u. = siehe unten.
Schmelzp. = Schmelzpunkt
Spl. = Supplement (Ergänzungsband).
V. = Vorkommen.
v. = benachbart.
verd. = verdünnt.
m = meta.
o = ortho.
p = para.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage. Vier Bände. Hamburg und Leipzig. 1893–1899).

1. Ein „*Stern*" * vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) bedeutet, dass die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.
2. Die in *Klammern gesetzten*, *cursiv gedruckten Zahlen* hinter den mit * bezeichneten Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerkes zu finden ist.
3. Findet man im Texte eine *geschweifte Klammer*: {..}, so bedeutet dies, dass die an die Klammer sich unmittelbar anschliessenden Angaben nur Ergänzungen zu denjenigen Sätzen des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten Stichworte bezeichnet sind.
4. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Cursivschrift innerhalb geschweifter Klammern diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.
5. *Berichtigungen zum Hauptwerk* sind in Cursivschrift gesetzt.

I. *Aldehyde mit einem Atom Sauerstoff (*S. 1—65*).

A. *Aldehyde $C_nH_{2n-4}O$ bis $C_nH_{2n-6}O$ (*S. 1*).

I. *Tropilen $C_7H_{10}O$ (*S. 1*). Ist wahrscheinlich Cyclohepten(1)-on(3) $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ \vdots \\ CH_2.CH:CH \end{matrix}\!\!>\!CO$ (WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1544). Reduction: W., *A.* **317**, 250.

B. *Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ (*S. 1—57*).

Bildungsweisen. Aromatische Aldehyde entstehen beim Durchleiten eines Gemisches von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff durch aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupferchlorür: $C_6H_6 + CO = C_6H_5.COH$ (GATTERMANN, KOCH, *B.* **30**, 1622; D.R.P. 98706; *C.* **1898** II, 951). — Durch Einwirkenlassen von Chlorwasserstoff und Cyanwasserstoff (Spl. Bd. I, S. 793) auf Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehen Aldim-Chlorhydrate R.CH:NH.HCl, welche durch Zerlegen mit Säuren die Aldehyde liefern: $C_6H_6 + CNH + HCl = C_6H_5.CH:NH, HCl$; $C_6H_5.CH:NH + H_2O = C_6H_5.CHO + NH_3$ (BAYER & Co., D.R.P. 99568; *C.* **1899** I, 461; vgl. G., *B.* **31**, 1149).

Die directe Oxydation der Methylgruppe zur Methylalgruppe (also z. B. die Bildung von Benzaldehyd aus Toluol) lässt sich durch Behandlung mit Braunstein und Säure bewirken, wobei die zu oxydirende Verbindung sich immer einem grossen Ueberschuss des Oxydationsmittels gegenüber befinden muss (GILLIARD, MONNET et CARTIER, D.R.P. 101221; *C.* **1899** I, 960). Chromsäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid oxydirt die CH_3-Gruppe zur Gruppe $-CH(O.CO.CH_3)_2$; es entstehen demnach die Acetate von Aldehyden, aus welchen die Aldehyde selbst durch Verseifung erhalten werden (B. & Co., D.R.P. 121788; *C.* **1901** II, 70). Ueber Oxydation mit Nickel- oder Kobalt-Oxyd s. Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 127388; *C.* **1902** I, 150.

Oxydation von Aralkylanilinen zu Aldehyden (z. B. $C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_5$ zu $C_6H_5.CHO$) mit Chromsäuregemisch oder mittels wässeriger $KMnO_4$-Lösung in Aceton: Höchster Farbw., D.R.P. 91503, 92084, 93539; *Frdl.* **IV**, 129—133. — Die Condensationsproducte aromatischer Aldehyde mit primären, aromatischen Aminen und deren Sulfonsäuren entstehen bei der Einwirkung eines anorganischen Oxydationsmittels auf das Gemisch des entsprechenden aromatischen Alkohols mit einem aromatischen, primären Amin (WALTER, D.R.P. 118567; *C.* **1901** I, 652). Aus diesen Condensationsproducten kann der Aldehyd durch Kochen mit Säuren — event. durch Erhitzen mit Phosphorsäure im Vacuum (W.) — abgespalten werden.

Arylglyoxylsäuren $R.CO.CO_2H$ (s. Spl. Bd. II, S. 940) zerfallen beim Kochen mit Anilin in CO_2 und Anilinderivate der Aldehyde: $C_6H_5.CO.CO_2H + NH_2.C_6H_5 = C_6H_5.C(:N.C_6H_5).CO_2H + H_2O = CO_2 + H_2O + C_6H_5.CH:N.C_6H_5$ (BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 1543; D.R.P. 94018; *Frdl.* **IV**, 128). Aus diesen Anilinderivaten werden durch Spaltung mit Säuren die Aldehyde gewonnen.

Aus den Hydraziden R.CO.NH.NH_2 der zugehörigen Säuren gewinnt man die Aldehyde R.CHO, indem man die Hydrazide durch verdünnte Alkalien in die Hydrazone R.CO.NH.N:CH.R umwandelt und letztere mit verdünnter Schwefelsäure spaltet (CURTIUS, *B.* **33**, 2560).

Isolirung von Aldehyden aus aldehydhaltigen Gemischen durch Condensation mit dem Erdalkalisalz einer aromatischen Aminocarbonsäure oder Aminosulfonsäure und darauffolgende Zerlegung der Condensationsproducte: v. HEYDEN, D.R.P. 124229; *C.* **1901** II, 903.

Aromatische Paraaminoaldehyde entstehen durch gleichzeitiges Einwirkenlassen von Formaldehyd und einer aromatischen Hydroxylaminverbindung auf primäre, secundäre oder tertiäre, aromatische Amine mit unbesetzter Parastelle und darauffolgende Zerlegung der entstehenden Anhydroverbindungen von Aldehyd mit Amin in ihre Componenten durch Erhitzen mit wässerigen Alkalien oder verdünnten Säuren; z. B.: $(CH_3)_2N.C_6H_5 + CH_2O + H(OH)N.C_6H_3(SO_3H)(CH_3) = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.N(OH).C_6H_3(SO_3H)(CH_3) + H_2O = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH:N.C_6H_3(SO_3H)(CH_3) + 2H_2O$ (GEIGY, D.R.P. 103578; *C.* **1899** II, 926, vgl. auch D.R.P. 105103, 105105; *C.* **1900** I, 238, 239).

Verhalten. Ueber Doppelverbindungen mit Orthophosphorsäure s. RAIKOW, *Ch. Z.* **24**, 367; R., SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1134.

Ueber die Condensation mit Malonester bezw. Malonsäure zu Aralkylidenmalonestern bezw. Aralkylidenmalonsäuren und substituirten Acrylsäuren vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2591, 2596.

Mit Aldehydanilen $R.CH:N.C_6H_5$ und Cyankalium reagiren Aldehyde $R_1.CHO$ in Gegenwart von alkoholischem Kali unter Bildung von je zwei stereoisomeren (?) Amiden $R.CH(NH.C_6H_5).CO.N:CH.R_I$ und einem Nitril $R.CH(NH.C_6H_5).C(OH)(CN).N:CH.R_I$ bezw. der entsprechenden Säure (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **31**, 2699).

Condensation mit alkylirten m-Aminophenolen zu Leukobasen von Triphenylmethanfarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 62574; *Frdl.* **III**, 98.

Acetale, wie $C_6H_5.CH(O.C_2H_5)_2$, entstehen aus den Aldehyden durch Einwirkung eines Gemisches von Alkohol und Formiminoäther (Hptw. Bd. I, S. 1488), welches Orthoameisensäureester entstehen lässt (CLAISEN, *B.* **31**, 1013), sowie durch Einwirkung von verdünnter, alkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3053; **31**, 545).

Aldimchlorhydrate $R^I.CH:NH.HCl$ (vgl. S. 1 die Bildung aus Kohlenwasserstoffen, HCN und HCl) entstehen ferner aus Dithiobiazolonsulfimen $\begin{matrix} R.N\text{—}N \\ \vdots \quad \vdots \\ CS.S.C\,S.N:CH.R^I \end{matrix}$ durch alkoholische Salzsäure (BUSCH, *J. pr.* [2] **60**, 31). Die freien „Aldime" scheinen nicht existenzfähig zu sein; sie condensiren sich zu Verbindungen wie Hydrobenzamid.

Aldehyde und Amine lassen sich bei Gegenwart von Säuren auch zu den Salzen von Additionsproducten $R.CH(OH).NHR'$ condensiren, welche in gewissen Fällen recht beständig sind (DIMROTH, ZÖPPRITZ, *B.* **35**, 984).

Aldazine $R.CH:N.N:CH.R$ entstehen durch Vereinigung von Diamid mit Aldehyden $R.CHO$ (vgl. CURTIUS, *J. pr.* [2] **39**, 43). Sie liefern bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig Diaralkylamine $(R.CH_2)_2NH$ und Aralkylamine $R.CH_2.NH_2$, in alkalischer Lösung (mit Natriumamalgam in Alkohol) *Hydrazone* $R.CH_2.NH.N:CH.R$ und symmetrische Diaralkylhydrazine $R.CH_2.NH.NH.CH_2.R$ (C., *J. pr.* [2] **62**, 83). Die Hydrazone vom Typus $R.CH_2.NH.N:CH.R$ liefern durch Oxydation mit HgO *Hydrotetrazone* $\begin{matrix} R.CH_2.N.N:CH.R \\ \vdots \\ R.CH_2.N.N:CH.R \end{matrix}$, welche bei weiterer Oxydation wieder die Aldazine $R.CH:N.N:CH.R$ geben. Die Aldazine reagiren mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Wasser unter Bildung von *Benzoylhydrazonen* $R.CH:N.NH.CO.C_6H_5$ (MINUNNI, CARTA-SATTA, *G.* **29** II, 377).

Aldoxime* (S. 3). Salzsäuregas spaltet aus den Säurederivaten der α-Aldoxime $R.CH:N.OAc$ Säurenitrile $R.CN$ ab (M., VASALLO, *G.* **26 I, 758). — Durch Einwirkung von Chlor in Chloroform entstehen aus den Aldoximen die *Hydroximsäurechloride* $R.CCl:N.OH$. Letztere liefern durch Einwirkung von NH_3, primären und secundären Aminen Amidoxime. Durch Alkalien und Alkalicarbonate werden sie leicht zersetzt, wobei hauptsächlich Benzildioximhyperoxyde $\begin{matrix} R.C\text{—}C.R \\ \vdots \quad \vdots \\ N.O.O.N \end{matrix}$ entstehen. Bei der Einwirkung von Silbersalzen der Carbonsäuren erhält man entweder Acylbenzhydroxamsäuren oder Benzildioximhyperoxyde. Durch Erhitzen werden unter stürmischer Gasentwickelung Azoxime und Nitrile gebildet (vgl. WERNER, BLOCH, *B.* **32**, 1975).

Orthoaminoderivate des Benzaldoxims werden durch salpetrige Säure zu Indiazonoximen diazotirt, welche durch kalte Alkalien oder kochendes Wasser zu o-Azidoaldehyden umgelagert werden (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1313):

$C_6H_4(CH:N.OH)(NH_2) \rightarrow$ [Indiazonoxim: Benzolring mit C:N.OH, N, N] $\rightarrow C_6H_4(CHO)(N{<}\overset{N}{\underset{N}{\vdots}})$.

1. *Benzaldehyd, Bittermandelöl $C_7H_6O = C_6H_5.CHO$ (*S. 3—51*). *V.* Im Ceylonzimmtöl (WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **66**, 51). — *B.* Aus Toluol durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure, letztere zweckmässig im Ueberschuss (GILLIARD, MONNET et CARTIER, D.R.P. 101221, 107722; *C.* **1899** I, 960; **1900** I, 1113) oder durch Erhitzen mit Nickeloxyd, eventuell unter Zusatz eines Nickelsalzes (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 127388; *C.* **1902** I, 150). Beim Durchleiten von Benzylalkohol durch 800—820° heisse Kupferröhren (IPATIEW, *B.* **35**, 1055). Aus Benzylamin bei der Behandlung mit H_2SO_4 und Bichromat (DE CONINCK, COMBE, *C. r.* **127**, 1222). Durch Oxydation von Benzyl-Anilin, -Toluidin u. s. w. mit Chromsäuregemisch oder mit wässeriger $KMnO_4$-Lösung in Aceton (Höchster Farbw., D.R.P. 91503, 92084; *Frdl.* **IV**, 129, 131). Aus Dibenzylanilin durch Oxydation (H. F., D.R.P. 110173; *C.* **1900** II, 460). Bei der Einwirkung von Knallquecksilber auf Benzol in Gegenwart eines Gemisches von $AlCl_3$, $AlCl_3 + 6H_2O$ und $Al(OH)_3$, neben syn. Benzaldoxim, Benzonitril und Benzamid (SCHOLL, *B.* **32**, 3498). Aus Benzalbromid und Wasser in der Kälte (CURTIUS, QUEDENFELDT, *J. pr.* [2] **58**, 390). Aus Benzoësäure durch elektrolytische Reduction (NITHACK, D.R.P. 123554; *C.* **1901** II, 715). — *Darst.* Durch Erhitzen von Benzalchlorid mit Wasser auf 90—95° in Gegenwart geringer Mengen von Eisen oder Eisensalzen (SCHULTZE, D.R.P. 82927, 85493; *Frdl.* **IV**, 143, 145). Durch Kochen eines Gemisches von 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid und 1 Mol.-Gew. Benzalchlorid mit Wasser und 2 Mol.-Gew. MnO_2 (SCHMIDT, D.R.P. 20909; *Frdl.* **I**, 23). Durch ein Gemisch, bestehend aus gleichen Gewichtstheilen $AlBr_3$ und Benzol und $^1/_{10}$ dieses Gesammtmaterials an Kupferchlorür, leitet man unter Kühlung einen Strom von CO und HCl (2:1); die erstarrte Masse wird durch Eiswasser zersetzt, mit Aether extrahirt und fractionirt. Ausbeute: 85—90 % (REFORMATSKI, *Ж.* **33**, 154; *C.* **1901** I, 1226; D.R.P. 126421; *C.* **1901** II, 1372).

S. 3, Z. 12 v. u. statt: „A. 88, 180“ lies: „A. 88, 129“.
*S. 3, Z. 11 v. u. statt: „A. **75**“ lies: „A. **70**“.*
S. 4, Z. 15 v. o. statt: „654“ lies: „354“.

Nachweis des Benzaldehyds. Giebt mit conc., nitrosefreier Schwefelsäure und β-Naphtol (Schichtprobe) carmoisinrothe Farbe (BARBET, JANDRIER, *C.* **1897** II, 226). — Kleine Mengen können durch Ueberführung in Benzhydroxamsäure (charakterisirt durch Rothfärbung mit $FeCl_3$) nachgewiesen werden; diese Ueberführung gelingt durch Erwärmen mit nitrohydroxylaminsaurem Natrium (ANGELICO, FANARA, *G.* **31** II, 28). — Forensischer Nachweis: MELZER, *Fr.* **37**, 345.

Kp: 178,9° (LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 332). Oberflächenspannung und Viscosität: JEANCARD, SATIE, *Bl.* [3] **25**, 521. Spec. Gew. bei 4—100°, magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1242. Specifische Wärme, Verdampfungswärme: L., *A. ch.* [7] **13**, 289; [7] **26**, 235. Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilin-Lösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 40, 53. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am.* **23**, 295.

Einwirkung der dunkelen, elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 676. Bei der langsamen, freiwilligen Oxydation activirt Benzaldehyd gerade so viel Sauerstoff, als er selbst aufnimmt (JORISSEN, *Ph. Ch.* **22**, 44; vgl. dazu: HABER, BRAN, *Ph. Ch.* **35**, 88). {Beim Stehen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Sand an der Luft entsteht} Benzoylacetylsuperoxyd (*nicht Benzoylsuperoxyd*) (NEF, *A.* **298**, 280; BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 1583). Ueber den quantitativen Verlauf dieser Reaction vgl.: ENGLER, WILD, *B.* **30**, 1679; JORISSEN, *Ph. Ch.* **22**, 54; *C.* **1898** I, 330; sie erfolgt durch die katalytische Oberflächenwirkung fester Körper (Sand, Glas, Metalle); leitet man Luft in einem Glasgefäss durch ein Gemisch von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid, so entsteht fast gar kein Superoxyd, dagegen — wenn das Anhydrid ein wenig Essigsäure enthält — bei niederer Temperatur fast quantitativ Benzylidendiacetat (S. 6) (FREER, NOVY, *Am.* **27**, 163). Theorie der Oxydation des Benzaldehyds an der Luft: BAEYER, V., *B.* **33**, 1581; F., N., *Am.* **27**, 174. 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd giebt mit 1 Mol.-Gew. Benzoylwasserstoffsuperoxyd reine Benzoësäure bei gewöhnlicher Temperatur (B., V., *B.* **33**, 1584). Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure in verdünnter, alkoholischer Lösung auf Benzaldehyd entsteht Dibenzaldiperoxyd (S. 5), mit Wasserstoffsuperoxyd allein entsteht Dibenzalperoxydhydrat (S. 4) (B., V., *B.* **33**, 2484). Bei der Elektrolyse einer Lösung von Benzaldehyd in $KHSO_3$ entstehen Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn (KAUFFMANN, *B.* **29** Ref., 229). Im Licht wird Benzaldehyd durch Alkohol in die Hydrobenzoïne verwandelt (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 99). Beim Behandeln von Benzaldehyd mit Antimonpentachlorid und Jod entstehen o- und m-Chlorbenzaldehyd (S. 7), 2,5- und 3,4-Dichlorbenzaldehyd (vgl. S. 8) und Hexachlorbenzol (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 875). Geschwindigkeit

der Reaction mit Aetznatron: POMERANZ, *M.* **21**, 389. Auch bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd in Benzol unter Wasserausschluss entsteht Benzylbenzoat (neben Benzylalkohol und Natriumbenzoat) (vgl. Hptw. Bd. III, S. 4, Z. 3—1 v. u.) (KOHN, TRANTOM, *Soc.* **75**, 1155). Tropft man Benzaldehyd auf geschmolzenes Kali, so wird Wasserstoff entwickelt (NEF, *A.* **298**, 302). Beim Erhitzen mit pulverisirtem Salmiak auf 180—185° entsteht Amarinchlorhydrat (S. 18) (DELÉPINE, *C. r.* **127**, 623). Durch Einwirkung von nitrohydroxylaminsaurem Natrium entsteht Benzhydroxamsäure (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **10** I, 165), desgleichen durch Einwirkung von Benzsulfhyroxamsäure in Gegenwart von Alkali (RIMINI, *R. A. L.* [5] **10** I, 356). Bei der Einwirkung von Aethyljodid und Ag_2O entsteht Benzoësäureäthylester (LANDER, *Soc.* **77**, 746). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat auf 100° entsteht kein Benzylidendiacetat (S. 6) (MICHAEL, *B.* **34**, 927). Bei monatelangem Stehen mit α-Bromisobuttersäureester und Zink entsteht eine Verbindung $C_{13}H_{17}O_3BrZn$ (Bromzinkderivat des Phenyloxypivalinsäureesters, s. Spl. Bd. II, S. 937); analog wirken andere α-bromirte Säureester in Gegenwart von Zink. Phosgen erzeugt in Gegenwart von tertiären Basen Mono- bezw. Dibenzaldehydchlorcarbonyl (S. 6—7) (BAYER & Co., D.R.P. 121223; *C.* **1901** II, 69). Aus Benzaldehyd und Brenztraubensäure entstehen mittels HCl-Gas Cinnamoylameisensäure und andere Producte (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* **14**, 2472), bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Aldehyd auf 1 Mol.-Gew. Säure bildet sich in der Kälte α-Oxo-β-Benzyliden-γ-Phenylbutyrolacton (ERLENMEYER jun., *B.* **32**, 1450) und eine Verbindung $C_{27}H_{20}O_6$ (S. 7) (E., *B.* **34**, 819). Ueber die Condensation mit Malonester bezw. Malonsäure vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2591, 2602. Benzaldehyd liefert mit Propionaldehyd bei Gegenwart von conc. Pottaschelösung 2-Methyl-3-Phenylpropanol(3)-al(1) (S. 67) (HACKHOFER, *M.* **22**, 95). Ueber Condensation mit Ketonen vgl.: VORLÄNDER, *B.* **30**, 2261; HARRIES, MÜLLER, *B.* **35**, 966. Benzaldehyd bildet mit Aminosäuren in Gegenwart von alkoholischer Natronlauge Benzyliden-Isodiphenyloxäthylamin (S. 24) (ERLENMEYER jun., *B.* **30**, 2896). Condensation mit Glykocoll: E. jun., *A.* **307**, 79. Beim Erhitzen mit Harnstoff entsteht Benzylidendiureïd (Hptw. Bd. III, S. 33) und dann Benzylidenbiuret (S. 27). Mit Methylharnstoff + Alkohol entsteht Benzalbismethylharnstoff (S. 27); beim Erhitzen mit Methylharnstoff auf 220° entstehen dagegen Dimethylcyanursäure und wenig Trimethylcyanursäure. Durch Condensation mit Azodicarbonamid entsteht 5-Phenyl-3-Oxy-1,2,4-Triazol (YOUNG, WITHAM, *Soc.* **77**, 225). Condensirt sich mit Fluoren in Gegenwart von Natriumäthylat zu Benzalfluoren (THIELE, *B.* **33**, 852). Bei der Elektrolyse eines Gemisches aus Benzaldehyd und Nitrobenzol, gelöst in Eisessig + Vitriolöl, entsteht N-Phenylisobenzaldoxim (S. 35); analoge Verbindungen entstehen aus o-Nitrotoluol u. s. w. Die Einwirkung von Benzaldyd auf Phenol bei Gegenwart geringer Mengen Säuren führt zu einem Derivat des Diphenylmethans, bei Gegenwart grösserer Mengen Säuren zum Dioxytriphenylmethan (MICHAEL, *J. pr.* [2] **57**, 335). Durch Stehen mit β-Naphtol in Eisessig bei Gegenwart von etwas conc. Salzsäure entsteht Bisoxynaphtyl-Phenylmethan (HEWITT, TURNER, *B.* **34**, 203). Bei der Condensation mit β-Naphtol + primären Aminen entstehen Aminobenzylnaphtole bezw. Naphtoisoxazine (BETTI, *G.* **31** II, 170). Mit Anisaldehydhydrocyanid und HCl-Gas + Aether entstehen β-Methoxyphenyl-μ-Phenyloxazol, Methoxymandelsäureamid und Benzal-Methoxymandelsäureamid (S. 28).

S. 5, Z. 29 v. o. statt: „Kali“ lies: „Ammoniak“.

*Additionsproducte des Benzaldehyds (*S. 6—8*). Benzaldehydphosphorsäure $C_6H_5.COH + H_3PO_4$. Farblose, quadratische Prismen. Wird von Wasser, Alkohol und Aether zersetzt (RAJKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1135).

Verbindung $C_7H_6O.SbCl_5$. Nadeln (ROSENHEIM, STELLMANN, *B.* **34**, 3380).

Verbindung $C_7H_6O.HgCl_2$. Flocken (STOLLÉ, *B.* **35**, 1591).

Benzaldehydäthylenthionaminsäure $C_9H_{14}O_3N_2S = H_2N.C_2H_4.N(SO_2H).CH(OH).C_6H_5$. *B.* Beim Zusatz von Benzaldehyd zu der mit SO_2 gesättigten Lösung von Aethylendiamin in Alkohol (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* **30**, 1012). — Weisse Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich in wässeriger Lösung.

Benzaldehydtrimethylenthionaminsäure $C_{10}H_{16}O_3N_2S = H_2N.C_3H_6.N(SO_2H).CH(OH).C_6H_5$. *B.* Beim Zufügen von Benzaldehyd zu einer mit SO_2 gesättigten, alkoholischen Lösung von Trimethylendiamin (M., G., *B.* **30**, 1014). — Schmelzp.: 102°.

Die im Hptw. Bd. III, S. 6, Z. 3 v. u. aufgeführte *Verbindung mit Anilinsulfit *ist wahrscheinlich identisch mit dem Benzylidendiphenaminhydrosulfit* (S. 20) (vgl. EIBNER, *A.* **316**, 139). — *Schmelzp.: 124°.*

S. 7, Z. 10 v. u. muss die Formel lauten: „$NH_2.C_6H_4(OH)\cdot SO_2\cdot C_7H_6O$“.

S. 7, Z. 6—3 v. u. sind zu streichen.

Superoxyde des Benzaldehyds. **Dibenzalperoxydhydrat** $C_{14}H_{14}O_4 = C_6H_5.CH(OH).O.O.CH(OH).C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd (NEF, *A.*

298, 292). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 60—62°. Unlöslich in Wasser. Wird von kalter Sodalösung langsam zu Benzaldehyd und H_2O_2 dissociirt. Liefert mit Essigsäureanhydrid in der Kälte glatt Acetylhyperoxyd, Eisessig und Benzaldehyd.

Dibenzaldiperoxyd $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5.CH<{O.O \atop O.O}>CH.C_6H_5$. *B.* Aus Wasserstoffsuperoxydlösung, Benzaldehyd und Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 2484). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 202° (unter Gasentwickelung). Leicht löslich in warmem Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroïn, löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

*Verbindungen des Benzaldehyds mit Alkoholen (Acetale) (*S. 8—9*).

S. 8, Z. 5 v. o. statt: „beim Glycerin" lies: „bei mehrwerthigen Alkoholen".

Benzaldehyd lässt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch 1%ige, alkoholische Salzsäure acetalisiren, allerdings mit nur mässiger Ausbeute (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **31**, 548). Diorthosubstituirte, aromatische Aldehyde werden von verdünnter, alkoholischer Salzsäure ebenso leicht, in manchen Fällen sogar leichter acetalisirt als der Benzaldehyd selbst (E. F., G., *B.* **31**, 545).

***Benzylidendimethyläther, Benzdimethylacetal** $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5.CH(O.CH_3)_2$ (*S. 8*). *B.* Beim 48-stdg. Erhitzen des Benzaldehydes mit der fünffachen Menge 1%iger, methylalkoholischer Salzsäure auf 100° (E. F., G., *B.* **31**, 549). — Kp_{762}: 198—199° (corr.) (E. F., G.); Kp: 194—196° (uncorr.) (MACKENZIE, *Soc.* **79**, 1213).

***Benzylidendiäthyläther, Benzdiäthylacetal** $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5.CH(O.C_2H_5)_2$ (*S. 8*). *B.* Beim 60-stdg. Erhitzen von Benzaldehyd mit 5 Thln. 1%iger, alkoholischer Salzsäure auf 100° (E. F., G., *B.* **30**, 3057). Entsteht, in einer Ausbeute von 34% des Aldehydes, schon durch 30-stdg. Stehenlassen des Aldehydes mit der 5-fachen Menge 1%iger, alkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur (E. F., G., *B.* **31**, 548). Durch Stehenlassen von in Alkohol gelöstem Benzaldehyd mit salzsaurem Formiminoäther in der Kälte (CLAISEN, *B.* **31**, 1013). — Kp: 216—217° (uncorr.) (M., *Soc.* **79**, 1114). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150—200° Benzaldehydäthylacetat (S. 6).

Benzaldehydäthylenacetal $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5.CH<{O.CH_2 \atop O.CH_2}$. *B.* Aus Benzaldehyd und Glykol durch alkoholische Salzsäure (VERLEY, *C. r.* **128**, 317). — Nach Benzaldehyd riechendes Oel. Kp: 140°.

Benzaldehydderivate zweiwerthiger aliphatischer und aromatischer Mercaptane *s. S. 14—15.*

***Dibenzalerythrit** $C_{18}H_{18}O_4 = C_4H_6O_4(:CH.C_6H_5)_2$ (*S. 8*). a) *Derivat des i-Erythrits (natürlichen Erythrits) (*S. 8*). 10 ccm Alkohol lösen bei 16—18° 2 mg (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* **18**, 151).

b) Derivat des rac. Erythrits. *B.* Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf eine alkoholische, in der Kälte mit HCl gesättigte Lösung von rac. Erythrit (MAQUENNE, BERTRAND, *C. r.* **132**, 1566). — Gleicht den activen Verbindungen (s. u.). Schmelzpunkt: 220° (M., B.).

c) Derivat des d-Erythrits. *B.* Aus Benzaldehyd + d-Erythrit in stark angesäuerter Lösung (M., B., *C. r.* **132**, 1420). — Weisse, ausserordentlich leichte Nadeln aus Alkohol. Schmilzt bei 231°. Beginnt bei etwa 200° zu sublimiren. Unlöslich in Wasser, löslich in etwa 400 Thln. siedendem, 95%igem Alkohol.

d) Derivat des l-Erythrits. Schmilzt bei 231°. Beginnt bei etwa 200° zu sublimiren. Löslich in etwa 400 Thln. siedendem, 95%igem Alkohol (M., B., *C. r.* **132**, 1420).

***Dibenzaladonit** $C_{19}H_{20}O_5 = C_5H_8O_5(:CH.C_6H_5)_2$ (*S. 8, Z. 4 v. u.*). 10 ccm Alkohol lösen bei 16—18° 14 mg (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* **18**, 151).

***Benzalarabit** $C_{12}H_{16}O_5 = C_5H_{10}O_5:CH.C_6H_5$ (*S. 9, Z. 1 v. o.*). Specifisches Drehungsvermögen: L. DE B., v. E., *R.* **18**, 151.

Dibenzalxylit $C_{19}H_{20}O_5 = C_5H_8O_5(:CH.C_6H_5)_2$. 10 ccm Aceton lösen bei 16—18° 110 mg, 10 ccm Chloroform 85 mg (L. DE B., v. E., *R.* **18**, 151).

Dibenzalrhamnit $C_{20}H_{22}O_5 = C_6H_{10}O_5(:CH.C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 203°. 110 mg werden von 10 ccm Alkohol gelöst bei 16—18°. Specifisches Drehungsvermögen: L. DE B., v. E., *R.* **18**, 150.

***Dibenzaldulcit** $C_{20}H_{22}O_6 = C_6H_{10}O_6(:CH.C_6H_5)_2$ (*S. 9*). Sehr wenig löslich in Alkohol. 10 ccm Aceton lösen bei 16—18° 42 mg, 10 ccm Chloroform 83 mg (L. DE B., v. E., *R.* **18**, 151).

*Verbindungen $C_{27}H_{26}O_6 = C_6H_8O_6(:CH.C_6H_5)_3$ (*S. 9, Z. 9 v. o.*). ***Tribenzalmannit*** (*S. 9*). a) *d-Derivat (*S. 9, Z. 10 v. o.*). 10 ccm Alkohol lösen bei 16—18° 10 mg (L. DE B., v. E., *R.* **18**, 151). Specifisches Drehungsvermögen: L. DE B., v. E.,

Tribenzal-l-Idit* (aus l-Idonsäure) (*S. 9*). 10 ccm Alkohol lösen bei 16—18° 5 mg (L. DE B., v. E., *R.* **18, 151). Specifisches Drehungsvermögen: L. DE B., v. E.

Tribenzal-d-Idit. Optischer Antipode des Tribenzal-l-Idits (s. o.) (L. DE B., v. E., *R.* **19**, 8).

Tribenzal-d-Talit* (aus d-Talonsäure) (*S. 9*). Sehr wenig löslich in Alkohol. 10 ccm Aceton lösen bei 16—18° 30 mg, 10 ccm Chloroform 442 mg (L. DE B., v. E., *R.* **18, 151). Specifisches Drehungsvermögen: L. DE B., v. E.

*Benzal-d-Sorbit $C_{13}H_{18}O_6 = (HO)_4C_6H_8O_2(:CH.C_6H_5)$ (*S. 9, Z. 24 v. o.*). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform (L. DE B., v. E., *R.* **18**, 151).

*Dibenzal-d-Sorbit $C_{20}H_{22}O_6 = (HO)_2C_6H_8O_4(:CH.C_6H_5)_2$ (*S. 9, Z. 28 v. o.*). 10 ccm Alkohol lösen bei 16—18° 10 mg (L. DE B., v. E., *R.* **18**, 151). Specifisches Drehungsvermögen: L. DE B., v. E.

Dibenzal-l-Sorbit $C_{20}H_{22}O_6 = (OH)_2C_6H_8O_4(:CH.C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 160°. $[\alpha]_D$: +28° (L. DE B., v. E., *R.* **19**, 8).

Tribenzal-d-Sorbit $C_{27}H_{24}O_6 = C_6H_8O_6(:CH.C_6H_5)_3$. *B.* 5 g Sorbit, 10 g Benzaldehyd und 15 ccm conc. Salzsäure werden 1/4 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt (L. DE B., v. E., *R.* **19**, 7, 178). — Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in Aceton. $[\alpha]_D$: +30° in 0,4%iger Chloroformlösung.

*Dibenzalperseït $C_{21}H_{24}O_7 = C_7H_{12}O_7(:CH.C_6H_5)_2$ (*S. 9, Z. 16 v. u.*). 10 ccm Alkohol lösen bei 16—18° 2 mg (L. DE B., v. E., *R.* **18**, 151). Specifisches Drehungsvermögen: L. DE B., v. E.

Dibenzalverbindung des Oktits (aus Rosaceen) $C_{22}H_{26}O_8 = C_8H_{14}O_8(C_7H_6)_2$. Schmelzp.: 140° (direct nach dem Waschen mit Aether). Schmelzp.: 230° (nach Umkrystallisation aus Chloroform. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, ziemlich löslich in siedendem Chloroform (VINCENT, MEUNIER, *C. r.* **127**, 761).

*Benzaldehyd und Phenole (sowie Thiophenole) (*S. 10—11*). *Verbindung $C_{26}H_{20}O_2$ (*S. 10, Z. 1 v. o.*). Bei der Zinkstaubdestillation entsteht Diphenylmethan (Spl. Bd. II, S. 109) (MICHAEL, *J. pr.* [2] **57**, 335).

Benzylidendithio-di-p-nitrophenyläther (Benzaldehyd-p-Nitrophenylmercaptal) $C_{19}H_{14}O_4N_2S_2 = C_6H_5.CH(S.C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Aus p-Nitrothiophenol (Hptw. Bd. II, S. 794) und Benzaldehyd durch HCl (BLANKSMA, *R.* **20**, 403). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). — Schmelzp.: 152°.

*Benzalthionaphtyläther $C_{17}H_{14}OS = C_6H_5.CH(OH).S.C_{10}H_7$ (*S. 10*). a) *α-Derivat (*S. 10*). {Mit HCl-Gas entsteht} Benzaldithio-α-naphtyläther {$C_{27}H_{20}S_2$} (s. Hptw. Bd. III, S. 10, Z. 29 v. u.).

S. 10, Z. 27 v. o. statt: „786" lies: „986".

β-Binaphtolbenzylidenäther $C_{27}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_{10}H_6.O \\ \vdots \\ C_{10}H_6.O \end{matrix}\!\!>CH.C_6H_5$. *B.* Aus β-Binaphtol-Natrium (Spl. Bd. II, S. 609) und Benzalchlorid (Spl. Bd. II, S. 26) bei 150° (FOSSE, *Bl.* [3] **21**, 654). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 128°.

Das im Hptw. Bd. III, S. 11, Z. 23 v. o. aufgeführte **Benzylidenisodiphenyloxäthylamin** *ist hier zu streichen. Vgl. Spl. Bd. III, S. 24.*

*Verbindungen von Benzaldehyd mit organischen Säuren (*S. 11—13*). *Benzylidendiacetat $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5.CH(O.CO.CH_3)_2$ (*S. 11*). *Darst.* 20 g Benzylidenchlorid (Spl. Bd. II, S. 26) werden mit einer Lösung von 35 g Bleioxyd in 80 g Eisessig gekocht (BODROUX, *Bl.* [3] **21**, 331). Man erhitzt ein Gemisch von Benzaldehyd (20 g), Essigsäureanhydrid (20 g) und Eisessig (10 g) 3 Stunden am Rückflusskühler auf 150—180° (NEF, *A.* **298**, 277). Entsteht sehr reichlich aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid, welches sehr wenig Essigsäure enthält, beim Durchleiten von Luft; gewisse Metalle beschleunigen die Reaction, welche aber bei Abwesenheit von Essigsäure nicht eintritt (FREER, NOVY, *Am.* **27**, 164). — Kp_{20}: 154°. Wird beim Kochen mit Sodalösung kaum, mit Natronlauge nur sehr langsam verändert, von kalter, conc. Schwefelsäure oder Salpetersäure gespalten.

Benzaldehydäthylacetat $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5.CH(O.C_2H_5).O.CO.CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Benzdiäthylacetal (S. 5) mit Essigsäureanhydrid auf 150° und dann auf 200° (CLAISEN, *B.* **31**, 1019). — Oel. Kp: 243—245°. Riecht schwach aromatisch.

Monobenzaldehydchlorcarbonyl $C_8H_6O_2Cl_2 = C_6H_5.CH(O.CO.Cl)Cl$. *B.* Aus molekularen Mengen Benzaldehyd, Chinolin und Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) (BAYER & Co., D.R.P. 121223; *C.* **1901** II, 69). — Riecht aromatisch stechend. Zerfällt beim Destilliren — selbst unter 1 mm Druck — in Benzalchlorid (Spl. Bd. II, S. 26) und Kohlensäure. Giebt mit Chloral bei Gegenwart einer tertiären Base Chloralbenzaldehydchlorcarbonyl (S. 7).

Dibenzaldehydchlorcarbonyl $C_{15}H_{12}O_3Cl_2 = C_6H_5.CHCl.O.CO.O.CHCl.C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) bei Gegenwart einer tertiären Base (jedoch nicht von Pyridin) (B. & Co., D.R.P. 121223; *C.* **1901** II, 69). — Rhombische Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp. 105°.

Chloralbenzaldehydchlorcarbonyl $C_{10}H_7O_3Cl_5 = CCl_3.CHCl.O.CO.O.CHCl.C_6H_5$. *B.* Aus Monochloralchlorcarbonyl und Benzaldehyd oder aus Monobenzaldehydchlorcarbonyl (S. 6) und Chloral (Spl. Bd. I, S. 473) oder aus Chlorkohlenoxyd, Chloral und Benzaldehyd bei Gegenwart einer tertiären Base (jedoch nicht von Pyridin) (B. & Co., D.R.P. 121223; *C.* **1901** II, 69). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 81,5°.

Condensationsproduct von Benzaldehyd mit Brenztraubensäure $C_{27}H_{20}O_6$ = HO OC.CO.C(:CH.C_6H_5).CH(C_6H_5).CH.CH(C_6H_5)>O ? (die beiden letzten C über CO und CO verbunden) *B.* Neben Cinnamoylameisensäure (Hptw. Bd. II, S. 1677) und α-Oxo-β-Benzyliden-γ-Phenylbutyrolacton (Spl. Bd. II, S. 1100) durch Condensation von Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235) (1 Mol.-Gew.) und Benzaldehyd (2 Mol.-Gew.) mittels Salzsäuregas (Erlenmeyer jun., *B.* **34**, 817). — Nädelchen (aus Chloroform + Ligroïn). Aus Alkohol Krystalle der Zusammensetzung $3C_{27}H_{20}O_6 + 4C_2H_6O$. Spaltet beim Erhitzen CO ab. — $Na.C_{27}H_{19}O_6 + C_2H_6O$. Nadeln aus Alkohol.

Verbindung $C_{27}H_{19}O_6Br$ = O.CH(C_6H_5).CBr.CH(C_6H_5).CH.CH(C_6H_5).O (darunter: CO — CO CO CO) ? *B.* Durch Einwirkung von Brom auf die in Chloroform gelöste Verbindung $C_{27}H_{20}O_6$ (s. o.) und Verdunsten der Lösung (E. jun., *B.* **34**, 821). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 196—197° (unter Zersetzung).

Dibenzal-l-Xylonsäure $C_{19}H_{18}O_6 = C_5H_6O_6(:CH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der l-Xylonsäure (Spl. Bd. I, S. 391) durch Schütteln mit Benzaldehyd und Salzsäure (van Ekenstein, Lobry de Bruyn, *R.* **18**, 306). — Schmelzp.: 199°. $[\alpha]_D$ in $CH_3.OH$: —22° (p = 0,4). Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt.

Monobenzal-l-Gulonsäurelacton $C_{13}H_{14}O_6 = C_6H_8O_6(:CH.C_6H_5)$. *B.* Durch Eintrocknen von Benzaldehyd, l-Gulonsäure (Spl. Bd. I, S. 424) und conc. Salzsäure in vacuo (v. E., L. de B., *R.* **19**, 180). — Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.: 174°. $[\alpha]_D$: —67° in 1%iger Methylalkohollösung.

Dibenzal-l-Idonsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 425) $C_{20}H_{20}O_7 = C_6H_8O_7(C_7H_6)_2$. Schmelzpunkt: 215°. $[\alpha]_D$ in CH_3OH: —5° (p = 0,4) (v. E., L. de B., *R.* **18**, 308).

Monobenzal-α-Glykoheptonsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 434) $C_{14}H_{18}O_8 = C_7H_{12}O_8(:CH.C_6H_5)$. Schmelzp.: 210°. $[\alpha]_D$ in $CH_3.OH$: —59° (p = 0,4) (v. E., L. de B.).

Monobenzal-d-Zuckersäure $C_{13}H_{14}O_8 = C_6H_8O_8(:CH.C_6H_5)$. *B.* Aus d-Zuckersäure (Spl. Bd. I, S. 436) oder ihrem Natriumsalz durch Schütteln mit Benzaldehyd und Salzsäure. — Schmelzp.: 215°. $[\alpha]_D$: in CH_3OH +84° (p = 0,4) (v. E., L. de B., *R.* **18**, 308).

Dibenzal-l-Idozuckersäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 439) $C_{20}H_{18}O_8 = C_6H_6O_8(:CH.C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 211°. $[\alpha]_D$: —27° in 0,4%iger Methylalkohollösung (v. E., L. de B., *R.* **19**, 180).

S. 11, Z. 4—1 v. u. ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. II, S. 1416, Z. 12 v. u. und Spl. Bd. II, S. 854.

***Benzylidenrhodaninsäure** $C_{10}H_7ONS_2$ (*S. 12*). Constitution: C_6H_5.CH:C——S (darunter: CO.NH.CS) (vgl. Miolati, *A.* **262**, 84). *Analog sind aufzufassen* ***Nitrobenzylidenrhodaninsäure** (*S. 12*) *und* ***o-Aminobenzylidenrhodaninsäure** (*S. 12*).

Benzaldehyd-bis-α-Cyanobenzylacetal $C_{23}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5.CH[O.CH(CN).C_6H_5]_2$. *B.* Durch freiwillige Zersetzung von Mandelsäurenitril (Stollé, *B.* **35**, 1590). Durch Einwirkung von 1%iger alkoholischer Salzsäure auf Mandelsäurenitril + Benzaldehyd (St.). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 196,5°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Wasser. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist smaragdgrün. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Benzaldehyd und Mandelsäure.

*Substitutionsproducte des Benzaldehyds (*S. 13—18*). ***Chlorbenzaldehyd** $C_7H_5OCl = C_6H_4Cl.CHO$ (*S. 13*). a) ****o-Chlorbenzaldehyd*** (*S. 13*). *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Benzaldehyd mit $SbCl_5$ + Jod (Gnehm, Bänziger, *B.* **29**, 875). Durch Oxydation von o-Chlortoluol mit Braunstein und Schwefelsäure (Gilliard, Monnet et Cartier, D.R.P. 101221; *C.* **1899** I, 960). Gewinnung aus dem bei der unvollständigen Chlorirung des o-Nitrotoluols gewonnene Reactionsproduct: Kalle & Co., D.R.P. 110010, 115516; *C.* **1900** II, 460, 1168. — Durch Erhitzen mit Lösungen von Sulfiten entsteht Benzaldehyd-o-Sulfonsäure (S. 15) (Geigy & Co., D.R.P. 88952; *Frdl.* **IV**, 133). — Verwendung zur Bildung von Farbstoffen der Malachitgrün-Gruppe: G. & Co., D.R.P. 94126; *C.* **1898** I, 296.

b) ****m-Chlorbenzaldehyd*** (*S. 13*). *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Benzaldehyd mit $SbCl_5$ + Jod (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 875).

c) ****p-Chlorbenzaldehyd*** (*S. 13*). *Darst.* Aus diazotirtem p-Aminobenzaldehyd (S. 12) durch Kupferchlorürlösung (v. WALTHER, RÄTZE, *J. pr.* [2] **65**, 259). Abscheidung aus einem Gemisch von o- und p-Chlorbenzaldehyd durch Behandeln des Gemisches mit rauchender Schwefelsäure bei ca. 85°, wobei nur die o-Verbindung sulfurirt wird, während die p-Verbindung unverändert bleibt: Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 98229; *C.* **1898** II, 743; durch Behandeln des Gemisches mit einer dem Gehalt an Orthoverbindung entsprechenden Menge Salpeter-Schwefelsäure, wobei nur die o-Verbindung nitrirt wird (zu 2-Chlor-5-Nitrobenzaldehyd, Hptw. Bd. III, S. 16) und Destilliren der p-Verbindung mit Wasserdampf: Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 102745; *C.* **1899** II, 408. — Bei der Nitrirung entsteht 4-Chlor-3-Nitrobenzaldehyd (S. 11) (ERDMANN, D.R.P. 62180; *Frdl.* **III**, 63). Liefert mit KCN kein Dichlorbenzoïn (v. W., R.).

*Dichlorbenzaldehyd $C_7H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2.CHO$ (*S. 13—14*). b) ****2,5-Dichlorbenzaldehyd*** (*S. 13*). *B.* Entsteht beim Behandeln von Benzaldehyd mit $SbCl_5$ + Jod neben anderen Verbindungen (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 875; *A.* **296**, 62). — Kp: 231—233°. Beim Nitriren entsteht 3,6-Dichlor-2-Nitrobenzaldehyd und 2,5-Dichlor-3- (oder 4-) Nitrobenzaldehyd (S. 11). Giebt durch Oxydation mit $KMnO_4$, wie auch bei der Einwirkung von alkoholischem Kali 2,5-Dichlorbenzoësäure. Condensation mit Kohlenwasserstoffen, Aminen, Phenolen und Aminophenolen: vgl. G., SCHÜLE, *A.* **299**, 347. Bleibt beim Erhitzen mit Natriumsulfitlösung bis 220° unverändert. — Verbindung $C_7H_4OCl_2.NaHSO_3$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

S. 13, Z. 3 v. u. statt: „163" lies: „155".

2,5-Dichlorbenzaldehyddimethylacetal $C_9H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2.CH(O.CH_3)_2$. *B.* Durch 22-stdg. Stehenlassen des Aldehyds in der 4-fachen Menge 1%iger, methylalkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **31**, 546). — Gelbliches Oel, das bei 0° erstarrt und bei 15° wieder flüssig wird. Kp_{750}: 257—258° (corr.). D^{18}: 1,274.

2,5-Dichlorbenzaldehyddi-β-naphtylacetal $C_{27}H_{18}O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2.CH(O.C_{10}H_7)_2$. *B.* Durch Zutropfen von conc., wässeriger Salzsäure (4 ccm) zu abgekühlter Lösung von Dichlorbenzaldehyd (2 g) und β-Naphtol (3,5 g) in Eisessig (10 ccm) (GNEHM, SCHÜLE, *A.* **299**, 348). — Prismen aus siedendem Eisessig. Schmilzt gegen 205° unter lebhafter Gasentwickelung. Bräunt sich bei 200°.

*Trichlorbenzaldehyd $C_7H_3OCl_3 = C_6H_2Cl_3.CHO$ (*S. 14*). b) ****2,4,5-Trichlorbenzaldehyd*** (*S. 14*). *Darst.* {Entsteht auch .... 1 Thl. Trichlorbenzylidenchlorid mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure (SEELIG, *A.* **237**, 147)} oder mit 5—10 Thln. conc. Schwefelsäure (O. FISCHER, D.R.P. 25827; *Frdl.* **I**, 42). — Giebt mit Dimethylanilin und Chlorzink Trichlorleukomalachitgrün (O. FISCHER, D.R.P. 25827; *Frdl.* **I**, 42).

*Brombenzaldehyd $C_7H_5OBr = C_6H_4Br.CHO$ (*S. 14*). b) ****m-Brombenzaldehyd*** (*S. 14*): vgl. auch MÜLLER, D.R.P. 33064; *Frdl.* **I**, 146.

*Jodbenzaldehyd $C_7H_5OJ = C_6H_4J.CHO$ (*S. 14*). a) ****o-Jodbenzaldehyd*** (*S. 14*). Dichlorid $C_7H_5OJ.Cl_2$ (PATTERSON, *Soc.* **69**, 1006). Verdünnte Sodalösung erzeugt o-Jodosobenzoësäure und wenig o-Jodosobenzaldehyd (s. u.). Conc. Sodalösung erzeugt nur o-Jodbenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 14).

b) ****p-Jodbenzaldehyd*** (*S. 14*). Dichlorid $C_7H_5OJ.Cl_2$. Gelbe Krystalle (P., *Soc.* **69**, 1005).

c) ***m-Jodbenzaldehyd.*** *B.* Aus m-Aminobenzaldehyd (S. 12) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (P., *Soc.* **69**, 1003). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 57°.

Dichlorid $C_7H_5OJ.Cl_2$. *B.* Man leitet Chlor in die Lösung von 1 g m-Jodbenzaldehyd in 10 ccm Chloroform (P.). — Gelbe Krystalle. Sodalösung erzeugt m-Jodosobenzaldehyd (s. u.), Natronlauge m-Jodbenzaldehyd (s. o).

Jodosobenzaldehyd $C_7H_5O_2J = C_6H_4(JO).CHO$. a) ***o-Derivat.*** *B.* Entsteht neben viel o-Jodosobenzoësäure beim Behandeln von o-Jodbenzaldehyddichlorid (s. o.) mit Sodalösung von 2% (PATTERSON, *Soc.* **69**, 1006). — Zersetzt sich gegen 210°.

b) ***m-Derivat.*** *B.* Man verreibt m-Jodbenzaldehyddichlorid (s. o.) mit überschüssiger, conc. Sodalösung (P., *Soc.* **69**, 1003). — Amorph. Zersetzt sich gegen 190°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig. Scheidet aus Jodkalium Jod aus.

Diacetat $C_{11}H_{11}O_5J = (C_2H_3O_2)_2J.C_6H_4.CHO$. *B.* Man tröpfelt heisses Wasser in eine Lösung von m-Jodosobenzaldehyd in wenig Eisessig, bis zur beginnenden Trübung und lässt dann einen Tag im Vacuum stehen (P.). — Prismen. Schmelzp.: 157°. Scheidet aus Jodkalium Jod ab.

c) ***p-Derivat.*** Zersetzt sich gegen 115° (P.).

Jodobenzaldehyd $C_7H_5O_3J = C_6H_4(JO_2).CHO$. a) ***m-Derivat.*** *B.* Beim Kochen von m-Jodosobenzaldehyd (S. 8) mit Wasser (PATTERSON, *Soc.* **69**, 1004). Man verjagt den gleichzeitig entstandenen m-Jodbenzaldehyd (S. 8) durch Wasserdampf. — Krystalle. Scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod ab.

b) ***p-Derivat.*** Krystalle aus Wasser. Zersetzt sich gegen 216° (P.).

Nitrosobenzaldehyd** $C_7H_5O_2N = C_6H_4(NO).CHO$ (*S. 14*). a) ****m-Nitrosobenzaldehyd (*S. 14*). *B.* Bei der Oxydation der m-Nitrobenzylidenverbindung des m-Hydroxylaminobenzaldehyds (S. 38), analog dem p-Nitrosobenzaldehyd (s. u.) (GATTERMANN, *B.* **29**, 3039). — Einwirkung von nitrohydroxylaminsauren Salzen: ANGELICO, FANARA, *G.* **31** II, 35.

b) ***p-Nitrosobenzaldehyd.*** *B.* Entsteht neben wenig p-Nitrobenzaldehyd (S. 10) und einer bei 190° schmelzenden Verbindung bei allmählichem Eingiessen von $FeCl_3$-Lösung in eine heisse, wässerige Lösung der p-Nitrobenzylidenverbindung des p-Hydroxylaminobenzaldehyds (S. 38) (G., *B.* **29**, 3038). Man reducirt p-Nitrobenzaldehyd mit Zinkstaub in Salmiaklösung und oxydirt dann mit Chromsäuregemisch (KALLE & Co., D.R.P. 89978; *Frdl.* **IV**, 48). — *Darst.* Man trägt in die siedende Lösung von 4 g p-Nitrobenzaldehyd in 200 ccm Wasser 20 g Zinkstaub ein, erhält die Masse 3 Minuten in lebhafter Reaction, filtrirt dann rasch vom Zinkstaub ab und lässt, unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf, 10%ige $FeCl_3$-Lösung zutropfen (KIRPAL, *B.* **30**, 1599). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 137—138°. Ist geschmolzen oder in Lösung grün gefärbt.

***Nitrobenzaldehyd** $C_7H_5O_3N = C_6H_4(NO_2).CHO$ (*S. 14—16*). Die Nitrobenzaldehyde geben bei der Einwirkung von Natronlauge (von 40° Bé) die entsprechenden Azobenzoësäuren (Hptw. Bd. IV, S. 1458—1459) (JOH. MAIER, *B.* **34**, 4132).

a) ****o-Nitrobenzaldehyd*** (*S. 14—15*). *B.* und *Darst.* Bei der Oxydation von o-Nitrobenzylalkohol und Estern desselben (EUG. FISCHER, D.R.P. 48722; *Frdl.* **II**, 98; vgl. KALLE & Co., D.R.P. 104360, 106712; *C.* **1899** II, 950; **1900** I, 885). In theoretischer Ausbeute durch dreitägiges Stehenlassen einer Mischung von o-Nitrobenzylalkohol und N_2O_4 in Chloroform (COHEN, CALVERT, *Soc.* **71**, 1057). Durch Oxydation von o-Nitrobenzylanilin bezw. o-Nitrobenzylsulfanilsäure mit CrO_3 in wässeriger oder mit $KMnO_4$ in Acetonlösung (Höchster Farbw., D.R.P. 91503, 92084, 93539; *Frdl.* **IV**, 129, 131, 132). Durch Oxydation von o-Nitrotoluol mit Braunstein und Schwefelsäure (GILLIARD, MONNET et CARTIER, D.R.P. 101221; *C.* **1899** I, 960) oder mit Nickeloxyd, Nickelchlorür und Hypochlorit (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 127388; *C.* **1902** I, 150). Durch Verseifung des o-Nitrobenzaldehyddiacetats (s. u.), welches durch directe Oxydation des o-Nitrotoluols erhältlich ist (BAYER & Co., D.R.P. 121788; *C.* **1901** II, 70). Bei der Oxydation von o-Nitrophenylbrenztraubensäure mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung oder mit $K_2Cr_2O_7$ (REISSERT, *B.* **30**, 1042). Durch Spaltung seines Oxims (S. 37) (H. F., D.R.P. 107095; *C.* **1900** I, 886).

Zur Trennung des o-Nitrobenzaldehyds von seinen Isomeren lässt man die Bisulfitverbindungen aus etwa 10%iger, wässeriger Lösung krystallisiren. o-Nitrobenzaldehydbisulfit bleibt gelöst (ERHART, D.R.P. 116124; *C.* **1901** I, 70).

Kp_{23}: 153° (CAMPS, *Ar.* **240**, 18). o-Nitrobenzaldehyd wandelt sich durch Einwirkung des Lichtes in o-Nitrosobenzoësäure oder bei Gegenwart von primären Alkoholen in die Ester dieser Säure um (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 228). Bei Belichtung in Paraldehydlösung entsteht neben viel o-Nitrosobenzoësäure in kleiner Menge eine V e r b i n d u n g $C_9H_7O_3N$ (Prismen vom Schmelzp.: 121°). Bei der Belichtung in Benzollösung bleibt die Reaction mit der Bildung der o-Nitrosobenzoësäure stehen, während sie in alkoholischer Lösung weiter geht unter Bildung von o-Nitrobenzoësäureester, o-Azoxybenzoësäureester und anderen Producten (C., S., *R. A. L.* [5] **11** I, 281). Condensation mit Isobutyraldehyd: HERZIG, KRUH, *M.* **21**, 1107. Giebt mit Methyl- bezw. Aethyl-Anilin oder deren Sulfonsäuren die Leukoverbindungen blaugrüner Triphenylmethanfarbstoffe (CLAYTON ANILINE Co., D.R.P. 108317; *C.* **1900** I, 1081).

o-Nitrobenzaldehyddimethylacetal $C_9H_{11}O_4N = NO_2.C_6H_4.CH(O.CH_3)_2$. *B.* Beim 24-stdg. Stehenlassen von o-Nitrobenzaldehyd mit der 5-fachen Menge 1%iger, methylalkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3058). — Schwach grünlichgelbes Oel, das in fester CO_2 + Aether zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Kp_{11}: 138° bis 139°. Kp_{762}: 274—276° (corr.) unter partieller Zersetzung.

o-Nitrobenzal-d-Mannit $C_{13}H_{17}O_8N = C_6H_{12}O_6(:CH.C_6H_4.NO_2)$. Schmelzp.: 214°. $[\alpha]_D$: —59° in 0,4%iger Chloroformlösung (v. EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *R.* **19**, 179).

o-Nitrobenzaldehyddiacetat $C_{11}H_{11}O_6N = NO_2.C_6H_4.CH(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von o-Nitrotoluol (10 g), das in einem Gemisch von Acetanhydrid (90 g), Eisessig (30 g) und Schwefelsäure (15 g) gelöst ist, mittels Chromsäure (10 g) bei +5—12° (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 356; D.R.P. 121788; *C.* **1901** II, 70). — Weisse Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 87—88°.

b) * ***m-Nitrobenzaldehyd*** (*S. 15*). *B.* Entsteht in geringer Ausbeute durch elektrolytische Oxydation von m-Nitrotoluol in Eisessig + Schwefelsäure bei 90° (PIERRON, *Bl.* [3] **25**, 853). — Kp_{23}: 164° (C., *Ar.* **240**, 18). Verharzt bei Belichtung in alkoholischer Lösung (C., S., *R. A. L.* [5] **10 I**, 233). Bei der Elektrolyse in Vitriolöl entsteht die m-Nitrobenzylidenverbindung $C_{14}H_{10}O_4N_2$ des m-Hydroxylaminobenzaldehyds (S. 38) (GATTERMANN, *B.* **29**, 3039). Bei der elektrolytischen Reduction in alkalischer Lösung entsteht m-Benzylalkohol-azo-m-Benzoësäure (LÖB, *B.* **31**, 2201). Condensation mit Sulfonsäuren tertiärer Anilinbasen: KALLE & Co., D.R.P. 73147; *Frdl.* **III**, 85.

m-Nitrobenzaldehyddimethylacetal $C_9H_{11}O_4N = NO_2.C_6H_4.CH(O.CH_3)_2$. *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd und salzsaurem Formiminomethyläther in stark gekühltem Methylalkohol (CLAISEN, *B.* **31**, 1016). — Flüssig. Kp_{19}: 162—164°. D: 1,209.

m-Nitrobenzaldehyddiäthylacetal $C_{11}H_{15}O_4N = NO_2.C_6H_4.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd und salzsaurem Formiminoäther in stark gekühltem Alkohol (CL., *B.* **31**, 1016). — Schwach gelbes, etwas dickliches Oel. Kp_{21}: 178°. D: 1,131.

m-Nitrobenzal-d-Mannit $C_{13}H_{17}O_8N = C_6H_{12}O_6(:CH.C_6H_4.NO_2)$. Schmelzp.: 247°. $[\alpha]_D$: —30° in 0,4%iger Chloroformlösung (v. EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *R.* **19**, 179).

c) * ***p-Nitrobenzaldehyd*** (*S. 15—16*). *B.* und *Darst.* In theoretischer Ausbeute durch 3-tägiges Stehenlassen einer Mischung von p-Nitrobenzylalkohol mit N_2O_4 in Chloroform (COHEN, HARRISON, *Soc.* **71**, 1057). Aus p-Nitrobenzylchlorid durch Erhitzen mit CuO, PbO_2 und anderen Metalloxyden (SCHMIDT, D.R.P. 15881; *Frdl.* **I**, 60). Analog der o-Verbindung (S. 9) (Höchster Farbw., D.R.P. 91503, 92084, 93539; *Frdl.* **IV**, 129—133). Durch Kochen seines Diacetats (s. u.) mit Säuren (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 356). {In die Lösung von .... p-Nitrozimmtsäuremethylester .... Vitriolöl .... Salpeter .... (BASLER, *B.* **16**, 2714}; vgl. BAEYER, D.R.P. 15743; *Frdl.* **I**, 60). Bei der Oxydation von p-Nitrophenylbrenztraubensäure mit CrO_3 (REISSERT, *B.* **30**, 1049). — Bleibt bei Belichtung in alkoholischer Lösung grösstentheils unverändert (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10 I**, 233). Bei der Elektrolyse in Vitriolöl entsteht die p-Nitrobenzylidenverbindung $C_{14}H_{10}O_4N_2$ des p-Hydroxylaminobenzaldehyds (S. 38) (GATTERMANN, *B.* **29**, 3038). Giebt bei der Reduction mit Zinkstaub und Wasser eine grüngelbe Lösung, aus welcher sich beim Durchleiten von Luft p-Azoxybenzaldehyd abscheidet und die mit $FeCl_3$ oxydirt p-Nitrosobenzaldehyd (S. 9) liefert (KIRPAL, *B.* **30**, 1598). Condensirt sich mit Benzol (oder dessen Homologen) unter dem Einfluss von conc. Schwefelsäure zu Mono-p-nitrotriphenylmethan (bezw. dessen Homologen) (STOLZ, D.R.P. 40340; *Frdl.* **I**, 58). Bei Gegenwart leicht flüchtiger Säuren (Salz- oder Essig-Säure) condensiren sich 3 Mol.-Gew. $p-NO_2.C_6H_4.CHO$ mit 2 Mol.-Gew. Anilin unter Zusatz von Chlorzink zu $NO_2.C_6H_4.CH(C_6H_4.N:CH.C_6H_4.NO_2)_2$. Bei Anwendung der Anilinsalze von schwer bezw. nicht flüchtigen Säuren (z. B. der Schwefelsäure) entsteht dagegen aus 1 Mol.-Gew. $p-C_6H_4(NO_2)CHO$ + 2 Mol.-Gew. $C_6H_5.NH_2$ p-Nitrodiaminotriphenylmethan (O. FISCHER, D.R.P. 16766; *Frdl.* **I**, 54). Condensirt sich bei Gegenwart von Chlorzink mit secundären und tertiären Aminen zu Alkyl- bezw. Aryl-Derivaten des p-Nitrodiaminotriphenylmethans (O. F., D.R.P. 16707; *Frdl.* **I**, 55). Condensation mit Sulfonsäuren tertiärer Anilinbasen: KALLE & Co., D.R.P. 73147; *Frdl.* **III**, 86.

p-Nitrobenzaldehyddimethylacetal $C_9H_{11}O_4N = NO_2.C_6H_4.CH(O.CH_3)_2$. *B.* Beim 24-stdg. Stehenlassen von p-Nitrobenzaldehyd mit der 5-fachen Menge 1%iger, methylalkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3057). — Schmelzp.: 23—25°. Kp_{774}: 294—296° (corr.). Riecht blumenartig.

p-Nitrobenzal-d-Mannit $C_{13}H_{17}O_8N = C_6H_{12}O_6(:CH.C_6H_4.NO_2)$. Schmelzp.: 162°. $[\alpha]_D$: —16° in 0,4%iger Chloroformlösung (v. EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *R.* **19**, 179).

p-Nitrobenzal-d-Sorbit $C_{13}H_{17}O_8N = C_6H_{10}O_6(:CH.C_6H_4.NO_2)$. Schmelzp.: 150°. $[\alpha]_D$: —58° in 0,4%iger Chloroformlösung (v. E., L. DE B., *R.* **19**, 179).

p-Nitrobenzaldehyddiacetat $C_{11}H_{11}O_6N = NO_2.C_6H_4.CH(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Eintragen von 10 g CrO_3 in eine Lösung von 5 g p-Nitrotoluol in 40 g Acetanhydrid, 15 g Schwefelsäure und 40 g Eisessig bei 0° bis +10° (T., W., *A.* **311**, 355; D.R.P. 121788; *C.* **1901 II**, 70). — Weisse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°.

2,4-Dinitrobenzaldehyd $C_7H_4O_5N_2 = C_6H_3(NO_2)_2.CHO$. *B.* Aus 2,4-Dinitrotoluol erhält man durch Condensation mit p-Nitrosodialkylanilinen die p-Dialkylaminoanile des 2,4-Dinitrobenzaldehyds, welche durch Spaltung mit Salpetersäure diesen Aldehyd selbst liefern (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 1228; D.R.P. 121745; *C.* **1901 II**, 69). Durch Spaltung seines Anils (S. 21—22) (S., EVERDING, *B.* **35**, 1237). Durch Oxydation von 2,4-Dinitrobenzylanilin oder 2,4-Dinitrobenzylalkohol mit sauren Mitteln (COHN, FRIEDLÄNDER, *B.* **35**, 1266). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 68—69° (C., F.); 72° (S., K.). Kp_{10-20}: 190—210° (S., K.). Krystallisirt mit 1 Mol. Alkohol, das bei 80—90° fortgeht. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Petroleumäther, CS_2 und Wasser. Mit

Wasserdämpfen wenig flüchtig. Reducirt in alkoholischer oder wässeriger Lösung ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Durch Oxydation entsteht 2,4-Dinitrobenzoësäure, durch Lichteinwirkung 2-Nitroso-4-Nitrobenzoësäure. Alkalien zersetzen unter Braunfärbung. — Bisulfitverbindung $C_7H_4O_5N_2.NaHSO_3$. Weisse Nadeln.

2,4,6-Trinitrobenzaldehyd $C_7H_3O_7N_3 = C_6H_2(NO_2)_3.CHO$. *B.* Aus 2,4,6-Trinitrotoluol, analog dem 2,4-Dinitrobenzaldehyd (S. 10) (SACHS, EVERDING, *B.* **35**, 1236; D.R.P. 121745; *C.* **1901** II, 69). — Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 119°.

*__Chlornitrobenzaldehyd__ $C_7H_4O_3NCl = C_6H_3Cl(NO_2).CHO$ (*S. 16*). c) ***5-Chlor-2-Nitrobenzaldehyd*** (*S. 16*). {*B.* Beim Eintröpfeln .... (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 137}; vgl. H. MÜLLER, D.R.P. 30329, 33064; *Frdl.* I, 143, 146).

d) ***4-Chlor-2-Nitrobenzaldehyd.*** *B.* Aus 4-Chlor-2-Nitrobenzylchlorid oder 4-Chlor-2-Nitrotoluol nach den üblichen Methoden (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 128727; *C.* **1902** I, 552). — Schmelzp.: 67—68°. Sehr leicht löslich in Aceton. Liefert eine krystallinische Bisulfitverbindung. Giebt mit Aceton und Alkali einen violettrothen Dichlorindigo.

e) ***6-Chlor-2-Nitrobenzaldehyd.*** *B.* Aus o-Chlor-o-Nitrobenzylbromid durch starke Salpetersäure (D. 1,50—1,52) (v. JANSON, D.R.P. 107501; *C.* **1900** I, 1086). Aus o-Chlor-o-Nitrobenzylalkohol durch Oxydation (v. J., D.R.P. 112400; *C.* **1900** II, 700). — Schmelzp.: 70—71°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, wenig in Ligroïn. In Dichlorindigo durch Aceton überführbar.

f) ***4-Chlor-3-Nitrobenzaldehyd.*** *B.* Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure auf in conc. Schwefelsäure gelösten p-Chlorbenzaldehyd (S. 8) (E. und H. ERDMANN, *A.* **294**, 380; D.R.P. 60077, 62180; *Frdl.* III, 63, 64). — Nadeln (aus $CHCl_3$ + Ligroïn oder aus Wasser). Schmelzp.: 62°. Leicht löslich in $CHCl_3$, löslich in 250 Thln. siedendem Wasser. Liefert beim Erhitzen mit Kaliumacetat oder Sodalösung auf 140—150° bezw. beim Kochen mit Aetzalkali 3-Nitro-4-Oxybenzaldehyd (S. 60). Beim Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung entsteht 3-Nitrobenzaldehydsulfonsäure(4) (S. 16).

Diacetat $C_{11}H_{10}O_6NCl + (NO_2)ClC_6H_3.CH(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Eine Lösung von 30 g 4-Chlor-3-Nitrobenzaldehyd in 60 g Essigsäureanhydrid wird mit einem Tropfen conc. Schwefelsäure versetzt, nach Beenden der Reaction auf Wasser gegossen, und das Reactionsproduct aus Alkohol umkrystallisirt (FREYSS, *C.* **1899** I, 836). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 97°.

*__Dichlornitrobenzaldehyd__ $C_7H_3O_3NCl_2 = C_6H_2Cl_2(NO_2).CHO$ (*S. 16*). a) ***3,6-Dichlor-2-Nitrobenzaldehyd*** (*S. 16*). *B.* Entsteht neben 2,5-Dichlor-3- (oder 4-)Nitrobenzaldehyd (s. u.) beim Nitriren von 2,5-Dichlorbenzaldehyd (S. 8) (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 876; vgl. {G., *B.* **17**, 753}; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 32238; *Frdl.* I, 145; MÜLLER, D.R.P. 33064; *Frdl.* I, 146). Man trennt die Aldehyde durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol, in welchem der 3,6-Dichlor-2-Nitrobenzaldehyd schwer löslich ist. — Asymmetrisch (WEHRLI). Schmelzp.: 137° (G., B., *A.* **296**, 74). Liefert beim Kochen mit Natriumsulfitlösung eine stickstofffreie Verbindung, durch Einwirkung von alkoholischem Kali eine gelbe, mit Wasserdampf flüchtige Verbindung vom Schmelzp.: 54,5°.

Dimethylacetal $C_9H_9O_4NCl_2 = NO_2.C_6H_2Cl_2.CH(O.CH_3)_2$. *B.* Durch 24-stdg. Stehenlassen der Lösung des Aldehyds in der 5-fachen Menge 1%iger, methylalkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **31**, 547). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 62—63°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diäthylacetal $C_{11}H_{13}O_4NCl_2 = NO_2.C_6H_2Cl_2.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch 24-stdg. Stehenlassen der Lösung des Aldehyds in 1%iger, alkoholischer Salzsäure (E. F., G., *B.* **31**, 547). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 98—99°.

b) ***2,5-Dichlor-3-(oder 4-)Nitrobenzaldehyd.*** *B.* Entsteht neben 3,6-Dichlor-2-Nitrobenzaldehyd (s. o.) beim Nitriren von 2,5-Dichlorbenzaldehyd (G., B., *B.* **29**, 876; *A.* **296**, 75). — Prismen. Schmelzp.: 66,5—67°.

*__Bromnitrobenzaldehyd__ $C_7H_4O_3NBr = C_6H_3Br(NO_2).CHO$ (*S. 16*). b) ***5-Brom-2-Nitrobenzaldehyd*** (*S. 16*). {*Darst.* .... (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* **284**, 144}; vgl. auch H. MÜLLER, D.R.P. 33064; *Frdl.* I, 147).

*__Cyanbenzaldehyd__ $C_8H_5ON = CN.C_6H_4.CHO$ (*S. 16*). a) ***m-Cyanbenzaldehyd*** (*S. 16*). *Darst.* Aus diazotirtem m-Aminobenzaldehyd (S. 12) durch Kaliumkupfercyanür (Höchster Farbw., D.R.P. 70537; *Frdl.* III, 162). — Kp: 210°. Condensation mit Dimethylanilin: H. F..

b) ***p-Cyanbenzaldehyd*** (*S. 16*). *B.* Aus diazotirtem p-Aminobenzaldehyd (S. 12) durch Kaliumkupfercyanür (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 522). — *Darst.* Durch 40-stdg. Kochen einer Lösung von 25 g Kupfernitrat in 200 ccm Wasser mit 10 g p-Cyanbenzylchlorid (Hptw. Bd. II, S. 1346) und Erwärmen des Reactionsproductes mit verdünnter Sodalösung

(Moses, *B.* **33**, 2624). — Prismen aus Aether oder 30%igem Alkohol. Schmelzp.: 100° (M.); 92° (H.).

Aminobenzaldehyd** $C_7H_7ON = NH_2.C_6H_4.CHO$ (*S. 16—18*). a) ****o-Aminobenzaldehyd (*S. 16—17*). *B.* Aus o-Nitrobenzylalkohol (Spl. Bd. II, S. 642) oder dessen Aethern und Estern durch Schwefelnatrium (Höchster Farbw., D.R.P. 106509; *C.* **1900** I, 1084). Als Anilinderivat durch Einwirkung von Schwefelalkali auf o-Nitrobenzylanilin (Spl. Bd. II, S. 290) (H. F., D.R.P. 99542; *C.* **1899** I, 238); man spaltet das Anilinderivat durch Destillation mit Wasserdampf (H. F., D.R.P. 100968; *C.* **1899** I, 958). — *Darst.*: Bamberger, Demuth, *B.* **34**, 1329. — Beim Erhitzen mit Harnstoff (Spl. Bd. I, S. 725) wird Chinazolon (Hptw. Bd. IV, S. 895) gebildet. Condensation mit Barbitursäure (Spl. Bd. I, S. 765) führt zu 2,4-Dioxy-Py-Chinopyrimidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1176) (Conrad, Reinbach, *B.* **34**, 1341). Liefert mit Pikrylchlorid (Spl. Bd. II, S. 51) in Alkohol einen röthlichgelben Niederschlag (Wedekind, *B.* **33**, 432). Liefert beim Erhitzen mit phenylessigsaurem Natrium (Spl. Bd. II, S. 812) und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas $ZnCl_2$ 2-Oxy-3-Phenylchinolin (Hptw. Bd. IV, S. 428) (Pschorr, *B.* **31**, 1294).

Anhydro-o-Aminobenzaldehyd $C_7H_5N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{CH}$? (verschieden von der Verbindung C_7H_5N, Hptw. Bd. III, S. 15, Z. 17 v. o.). *B.* Bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf in Aether gelösten o-Aminobenzaldehyd (Posner, *B.* **31**, 658). — Hellgelbe, durchsichtige Krystalle aus Essigester + Ligroïn. Schmelzp.: 214°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich in siedendem Essigester, sehr wenig in Wasser, Alkohol, Xylol und $CHCl_3$. — Durch 1-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat C_9H_7ON, ein mikrokrystallinisches, weisses Pulver (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp.: 210°. Leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Eisessig und Essigester, schwer in Wasser und Aether.

***Acetyl-o-Aminobenzaldehyd** $C_9H_9O_2N = CH_3.CO.NH.C_6H_4.CHO$ (*S. 17*). *Darst.* Molekulare Mengen o-Aminobenzaldehyd und Essigsäureanhydrid, mit je ½ Vol.-Gew. Aether verdünnt, werden 24 Stunden stehen gelassen; Ausbeute quantitativ (Camps, *Ar.* **237**, 682). — Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **23**, 462. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht α-Oxychinolin (Hptw. Bd. IV, S. 267).

S. 17, Z. 16 v. u. statt: „1057" lies: „1037".

b) ****m-Aminobenzaldehyd*** (*S. 17—18*). *B.* Durch Reduction der Bisulfitverbindung des m-Nitrobenzaldehyds (S. 10) mit $FeSO_4$ + Alkali oder Fe bezw. Zink + Mineralsäuren; am besten mit Eisenvitriol und Schlemmkreide (H. F., D.R.P. 62950, 66241; *Frdl.* **III**, 61, 63).

Anhydro-m-Aminobenzaldehyd $(C_7H_5N)_x$. *B.* Bei der Abscheidung des m-Aminobenzaldehyds aus seinen Salzen (H. F., D.R.P. 62950; *Frdl.* **III**, 62). — Nadeln aus Alkohol. Schmilzt unter Dunkelfärbung bei sehr hoher Temperatur. Stark basisch. Liefert mit Säuren Salze des m-Aminobenzaldehyds, mit tertiären Basen m-Aminotetraalkyldiaminotriphenylmethane.

c) ****p-Aminobenzaldehyd*** (*S. 18*). *B.* Aus p-Nitrobenzylalkohol (Spl. Bd. II, S. 643) oder dessen Aethern und Estern durch Schwefelnatrium (H. F., D.R.P. 106509; *C.* **1900** I, 1084). Durch Erhitzen von Lösungen des polymeren Anhydro-p-Hydroxylaminobenzylalkohols (Spl. Bd. II, S. 647) (Kalle & Co., D.R.P. 89601; *Frdl.* **IV**, 139). Als Anilinderivat (vgl. S. 22) durch Einwirkung von Schwefelalkali auf p-Nitrobenzylanilin (Spl. Bd. II, S. 290) (H. F., D.R.P. 99542; *C.* **1899** I, 238); Abspaltung des Aminobenzaldehyds aus der Anilinverbindung: H. F., D.R.P. 100968; *C.* **1899** I, 958. Aus p-Nitrotoluol durch Erhitzen mit einer Lösung von Schwefel in wässerig-alkoholischer Alkalilauge (Geigy & Co., D.R.P. 86874; *Frdl.* **IV**, 136). Aus Anilin und Formaldehyd entsteht bei gleichzeitiger Einwirkung von m-Sulfo-p-Tolylhydroxylamin die p-Aminobenzalverbindung der Toluidinsulfonsäure (G. & Co., D.R.P. 103578; *C.* **1899** II, 927) Aus Anilalloxan (Spl. Bd. II, S. 221) oder p-Aminophenyltartronsäure (Spl. Bd. II, S. 1122) durch Eintragen in 160—170° heisse, conc. Schwefelsäure (Böhringer & Söhne, D.R.P. 108026; *C.* **1900** I, 1114). — Diazotirung: Walther, Kausch, *J. pr.* [2] **56**, 98, 117. Condensation mit aromatischen Aminen zu Triphenylmethanderivaten: O. Fischer, D.R.P. 16710; *Frdl.* **I**, 57. Verwendung für Azofarbstoffe durch Diazotiren, Kuppeln und Combiniren mit Hydrazinen: Geigy & Co., D.R.P. 85233; *Frdl.* **IV**, 705; Gesellsch. f. chem. Ind., D.R.P. 90357, 91817; *Frdl.* **IV**, 993. Liefert durch Condensation mit Arylderivaten des Metatoluylendiamins (glatter bei Gegenwart von $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung) Diaminophenylakridine (Phosphine) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 94951, 102072; *Frdl.* **V**, 375, 376).

Monomethyl-p-Aminobenzaldehyd $C_8H_9ON = CH_3.NH.C_6H_4.CHO$. *B.* Aus Methylanilin durch gleichzeitige Einwirkung von Tolylhydroxylaminsulfonsäure und Form-

aldehyd und darauffolgende Spaltung der entstandenen Methylaminobenzaltoluidinsulfonsäure (GEIGY, D.R.P. 103578; *C.* **1899** II, 927). Aus Methylanilalloxan durch Eintragen in 155° heisse, conc. Schwefelsäure (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 108026; *C.* **1900** I, 1114). — Rhombenförmige Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 57—58° (G.); 60—61° (B. & Co.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Bisulfitlösung. — Phenylhydrazon. Nädelchen, die beim Erhitzen auf 170° etwas zusammensintern und bei 190—192° unter Gasentwickelung zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

*__Dimethyl-p-Aminobenzaldehyd__ $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2N.C_6H_4.CHO$ (*S. 18*). *B.* Aus Dimethylanilin, Tolylhydroxylaminsulfonsäure und Formaldehyd, analog dem Monomethyl-p-Aminobenzaldehyd (S. 12) (G., D.R.P. 103578; *C.* **1899** II, 927). Ein Gemisch von 30 Thln. m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium, 12 Thln. Dimethylanilin, 20 Thln. conc. Schwefelsäure und 7,5 Thln. 40%igem Formaldehyd in 12 Thln. Wasser wird elektrolytisch reducirt, die dadurch gebildete Dimethylaminobenzylidenverbindung wird durch Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung in Metanilsäure und Dimethylaminobenzaldehyd gespalten (G., D.R.P. 105103; *C.* **1900** I, 238). Aus salzsaurem Dimethyl-p-Aminobenzylalkohol (erhalten aus Dimethylanilin und Formaldehyd) und nitrobenzolsulfonsaurem Natrium durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff (aus Eisenspähnen und Salzsäure) und darauffolgendes Zerlegen der entstandenen Verbindung von Dimethyl-p-Aminobenzaldehyd und Metanilsäure durch Kochen der sodaalkalischen Lösung mit Natronlauge (G., D.R.P. 105105; *C.* **1900** I, 239). Aus Dimethylanilin und Formaldehyd entsteht durch Einwirkung von Kaliumbichromat oder Kupferchlorid und p-toluidinsulfonsaurem Natrium das Condensationsproduct von Dimethylaminobenzaldehyd mit p-Toluidinsulfonsäure, welches beim Kochen der Sodalösung den Dimethylaminobenzaldehyd abspaltet (WALTER, D.R.P. 118567; *C.* **1901** I, 652). Aus Dimethylanilalloxan oder aus der durch Alkali daraus abgespaltenen Säure $C_{11}H_{12}O_3N_2$ (Hptw. Bd. II, S. 421, Z. 7 v. u.) durch Eintragen in conc. Schwefelsäure von 155° (B. & S., D.R.P. 108026; *C.* **1900** I, 1114). Durch Einwirkung von NaOH auf Trichlormethyl-p-Dimethylaminophenyl-Carbinol (Spl. Bd. II, S. 649) (ZIEROLD, D.R.P. 61551; *Frdl.* **III**, 109). — Liefert bei der Einwirkung von 30% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure bei 170° eine Monosulfonsäure (KALLE & Co., D.R.P. 95829; *Frdl.* **IV**, 142). Verwendung für Triphenylmethanfarbstoffe: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 73126; *Frdl.* **III**, 108; BAYER & Co., D.R.P. 125134; *C.* **1901** II, 1106.

S. 18, Z. 20 v. o. statt: „19" lies: „18" und statt: „16" lies: „19".

Verbindung $C_{16}H_{24}O_6N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH(C_7H_{13}O_6N)$. *B.* Durch Einwirkung von Dimethylaminobenzaldehyd auf menschlichen Harn (PRÖSCHER, *H.* **31**, 520). — Amorpher, rother Farbstoff. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigsäure, Epichlorhydrin und Dichlorhydrin, schwer in Wasser, unlöslich in Toluol und Aether

p-Aethylaminobenzaldehyd $C_9H_{11}ON = C_2H_5.NH.C_6H_4.CHO$. Nadeln (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 108026; *C.* **1900** I, 1114; GEIGY, D.R.P. 103578; *C.* **1899** II, 927). Schmelzpunkt: 81—82°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroïn. Aus der Lösung in Bisulfit wird der Aldehyd durch Soda wieder regenerirt. — Phenylhydrazon. Nädelchen, die bei 160° etwas sintern und bei 182—184° unter Gasentwickelung schmelzen.

*__p-Diäthylaminobenzaldehyd__ $C_{11}H_{15}ON = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.CHO$ (*S. 18*). *B.* Aus Diäthylanilalloxan durch Eintragen in conc. Schwefelsäure von 155° (B. & S., D.R.P. 108026; *C.* **1900** I, 1114).

S. 18, Z. 28 v. o. statt: „396" lies: „369".

Phenyl-p-Aminobenzaldehyd $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5.NH.C_6H_4.CHO$. *B.* Aus Diphenylamin, Tolylhydroxylaminsulfonsäure und Formaldehyd, analog dem Monomethyl-p-Aminobenzaldehyd (s. o.) (G., D.R.P. 103578; *C.* **1899** II, 927). — Gelbe, glasige Masse, die bei 70° ein Oel bildet. Leicht löslich in Aether und Benzol, weniger in Alkohol, sehr wenig selbst in heissem Wasser.

Benzyl-p-Aminobenzaldehyd $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_4.CHO$. *B.* Aus Benzylanilin, Tolylhydroxylaminsulfonsäure und Formaldehyd, analog dem Monomethyl-p-Aminobenzaldehyd (s. o.) (G., D.R.P. 103578; *C.* **1899** II, 927). — Krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Benzin.

Methylbenzyl-p-Aminobenzaldehyd $C_{15}H_{15}ON = (CH_3)(C_7H_7)N.C_6H_4.CHO$. Prismen. Schmelzp: 63°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr wenig in Benzin (G., D.R.P. 103578; *C.* **1899** II, 927).

*__Acetyl-p-Aminobenzaldehyd__ $C_9H_9O_2N = C_2H_3O.NH.C_6H_4.CHO$ (*S. 18*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 462.

2-Chlor-4-Aminobenzaldehyd $C_7H_6ONCl = NH_2.C_6H_3Cl.CHO$. *B.* Durch Einwirkung von in Alkali oder in rauchender Schwefelsäure gelöstem Schwefel auf o-Chlor-p-Nitrotoluol (GEIGY, D.R.P. 86874; *Frdl.* **IV**, 137). — Gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt: 147°.

2-Chlor-4-Dimethylaminobenzaldehyd $C_9H_{10}ONCl = (CH_3)_2N.C_6H_3Cl.CHO$. *B.* Durch Condensation von Chloralhydrat mit m-Chlordimethylanilin, Spalten mit alkoholischem Kali und Reinigung durch die Bisulfitverbindung (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 88338; *Frdl.* **IV**, 193). Eine Lösung von 25 kg m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium und 10 kg m-Chlordimethylanilin in 90 kg Salzsäure und 300 L. Wasser wird bei 40° mit 5 kg 40%igem Formaldehyd und 15 kg Gusseisenspähnen behandelt; die in rothgelben Kryställchen abgeschiedene Benzylidenverbindung wird in Soda gelöst und durch Kochen mit Natronlauge in Chlordimethylaminobenzaldehyd und Metanilsäure gespalten (G., D.R.P. 105103; *C.* **1900** I, 238). — Weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 82°. Leicht löslich in Aether, schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Verwendung für Farbstoffe der Triphenylmethanreihe: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 88338, 90771; *Frdl.* **IV**, 193, 194. Giebt mit neutralen Sulfiten unter Druck erhitzt, 4-Dimethylaminobenzaldehydsulfonsäure(2) (S. 16) (A.-G. f. A., D.R.P. 107918; *C.* **1900** I, 1113).

2-Chlor-4-Monoäthyl-p-Aminobenzaldehyd $C_9H_{10}ONCl = C_2H_5.NH.C_6H_3Cl.CHO$. *B.* Aus m-Chlormonoäthylanilin und Formaldehyd (analog dem Dimethyl-p-Aminobenzaldehyd, S. 13) (G., D.R.P. 105103; *C.* **1900** I, 238). — Gelbliche Nädelchen. Schmelzpunkt: 101°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol.

*Dichloraminobenzaldehyd $C_7H_5ONCl_2 = NH_2.C_6H_2Cl_2.CHO$ (*S. 18*). a) ****3,6-Dichlor-2-Aminobenzaldehyd*** (*S. 18*). {*B.* .... (Gnehm, *B.* **17**, 753}; G., Bänziger, *A.* **296**, 79). — Schmelzp.: 84—85°.

b) ***2,6-Dichlor-4-Aminobenzaldehyd.*** *B.* Aus 3,5-Dichloranilin und Formaldehyd (analog dem Dimethyl-p-Aminobenzaldehyd, S. 13) (Geigy, D.R.P. 105103; *C.* **1900** I, 238). — Schwach gelbliche Nadeln, welche durch conc. Salzsäure orangefarben werden und beim Erhitzen sich mit gelber Farbe lösen. Schmelzp.: (bei rascher Erhitzung) 203—205°; beim schwachen Erhitzen erfolgt Bildung eines unschmelzbaren Condensationsproductes. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol.

2,6-Dichlor-4-Dimethylaminobenzaldehyd $C_9H_9ONCl_2 = (CH_3)_2N.C_6H_2Cl_2.CHO$. Röthliche, kleine Nadeln. Schmelzp.: 167°. Schwer löslich in Aether, leicht in heissem Alkohol und Benzol (G., D.R.P. 105103; *C.* **1900** I, 238).

c) ***2,5-Dichlor-3- (oder 4-)Aminobenzaldehyd.*** *B.* Bei der Reduction des entsprechenden Nitroaldehyds (S. 11) mit Eisensulfat und NH_3 (G., B., *B.* **29**, 876; *A.* **296**, 76). — Nadeln. Schmelzp.: 158—159°.

x,x-Dibrom-2-Aminobenzaldehyd $C_7H_5ONBr_2 = NH_2.C_6H_2Br_2.CHO$. *B.* Man diazotirt o-Aminobenzaldehyd (S. 12) in kalter, essigsaurer Lösung, fällt durch Zusatz einer Lösung von Brom in Bromkalium das Diazoniumperbromid aus und trägt dieses in conc. Ammoniak ein (Bamberger, Demuth, *B.* **34**, 1338). — Hellgelbe Prismen. Schmelzpunkt: 137—137,5°. Löslich in Alkohol und Ligroïn.

3-Nitro-4-Dimethylaminobenzaldehyd $C_9H_{10}O_3N_2 = [(CH_3)_2N]^4C_6H_3(NO_2)^3(CHO)^1$. *B.* Durch Nitriren von p-Dimethylaminobenzaldehyd (S. 13) in conc. Schwefelsäure (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 92010; *Frdl.* **IV**, 141). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 102—103°. Leicht löslich in Benzol und Aether.

Dinitro-4-Aminobenzaldehyd $C_7H_5O_5N_3 = (NO_2)_2(NH_2)C_6H_2.CHO$. *B.* Bei der Nitrirung von p-Aminobenzylidenanilin (S. 22) (Walther, Bretschneider, *J. pr.* [2] **57**, 537; vgl. Kalle & Co., D.R.P. 89244; *Frdl.* **IV**, 140). — Gelbe Spiesse aus Aceton oder Alkohol. Schmelzp.: 168° (W., B.); 170° (K. & Co.).

3(?)-Nitro-6-Chlor-4-Dimethylaminobenzaldehyd $C_9H_9O_3N_2Cl = (CH_3)_2N.C_6H_2Cl(NO_2).CHO$. *B.* Durch Nitriren von 2-Chlor-4-Dimethylaminobenzaldehyd (s. o.) in conc. Schwefelsäure (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 90382; *Frdl.* **IV**, 142). — Braungelbe Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 122—123°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich löslich in Aether, schwer in heissem Ligroïn.

*p-Cyanbenzaldehyd $CN.C_6H_4.CHO$ (*S. 18*). *Die Verbindung ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. III, S. 16 u. Spl. Bd. III, S. 11.*

*Thiobenzaldehyd und Derivate (*S. 18—19*).

Benzylidendithiodimethyläther $C_6H_5.CH(S.CH_3)_2$, *analoge Verbindungen und die entsprechenden Sulfone s. Hptw. Bd. III, S. 8.*

Benzaldehyd-Trimethylenmercaptal, 2-Phenyltetramethylen-1,3-Disulfid $C_{10}H_{12}S_2 = CH_2<\substack{CH_2.S\\CH_2.S}>CH.C_6H_5$. *B.* Aus Trimethylenmercaptan und Benzaldehyd mittels HCl-Gas (Autenrieth, Wolff, *B.* **32**, 1383). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 70—71°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Riecht angenehm.

2-Phenyltetramethylen-1,3-Disulfon $C_{10}H_{12}O_4S_2 = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.SO_2}{CH_2.SO_2}>CH.C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von 2-Phenyltetramethylen-1,3-Disulfid (S. 14) mit $KMnO_4$ und verdünnter Schwefelsäure (A., W., *B.* **32**, 1384). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 264—265°.

2-Phenyl-2-Bromtetramethylen-1,3-Disulfon $C_{10}H_{11}O_4BrS_2 = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.SO_2}{CH_2.SO_2}>CBr.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Bromwasser auf 2-Phenyltetramethylen-1,3-Disulfon (S. 14) (A., W., *B.* **32**, 1384). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp: 233° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Mercaptale aus Benzaldehyd und Thiophenolen, sowie Derivate derselben *s. Hptw. Bd. III, S. 10 u. Spl. Bd. III, S. 6.*

Benzaldehyd-o-Xylylenmercaptal, Cyclo-o-xylylen-2-phenylmethylen-1,3-disulfid $C_{15}H_{14}S_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.S}{CH_2.S}>CH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und o-Xylylensulfhydrat beim Einleiten von HCl-Gas (Autenrieth, Hennings, *B.* **34**, 1776). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Aether und heissem Alkohol.

Cyclo-o-xylylen-2-phenylmethylen-1,3-disulfon $C_{15}H_{14}O_4S_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.SO_2}{CH_2.SO_2}>CH.C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von Benzaldehyd-o-xylylenmercaptal (s. o.) mit $KMnO_4$ und Schwefelsäure (A., H., *B.* **34**, 1776). — Prismen und Nadeln aus Aceton + Wasser. Schmilzt über 300°. Löslich in siedendem Aceton, sonst schwer löslich. Gegen conc. Schwefelsäure und kochende Alkalien beständig.

Cyclo-o-xylylen-2-brom-2-phenylmethylen-1,3-disulfon $C_{15}H_{13}O_4BrS_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.SO_2}{CH_2.SO_2}>CBr.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen des Disulfons $C_{15}H_{14}O_4S_2$ (s. o.) mit überschüssigem Bromwasser (A., H., *B.* **34**, 1776). — Blättchen aus Aceton. Schmelzp.: 268° (unter Zersetzung). Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Aether.

Benzylidendithioglykolsäure $C_6H_5.CH(S.CH_2.CO_2H)_2$ *s. Hptw. Bd. III, S. 11.*

Polymerer 2,5-Dichlorthiobenzaldehyd $(C_7H_4Cl_2S)_x = (C_6H_3Cl_2.CHS)_x$. *B.* Durch Einwirkung von H_2S und HCl auf Dichlorbenzaldehyd (S. 8) in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (Gnehm, Schüle, *A.* **299**, 349). — Amorpher Niederschlag (aus Chloroform mittels Aether). Schmelzp.: 194—197°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Aether und Alkohol.

*Sulfonsäuren des Benzaldehyds (*S. 20*).

Benzaldehydsulfonsäuren** $C_7H_6O_4S = CHO.C_6H_4.SO_3H$ (*S. 20*). a) ***m-Sulfonsäure (*S. 20*). {*B.* .... (Wallach, Wüsten, ...}; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 25373; *Frdl.* **I**, 119). — Giebt beim Schmelzen mit Kali m-Oxybenzoësäure. In den Condensationsproducten mit aromatischen Aminen lässt sich die Sulfogruppe durch Alkalischmelze gegen die Hydroxylgruppe austauschen; man erhält so Oxyleukobasen der Triphenylmethanreihe (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 82223; *Frdl.* **IV**, 191).

b) ***o-Sulfonsäure.*** *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von o-Chlorbenzaldehyd (S. 7) mit Natriumsulfitlösung auf 190—200° (Geigy & Co., D.R.P. 88952; *Frdl.* **IV**, 133). Durch Oxydation von Stilben-o-Disulfonsäure mit Permanganat (Levinstein Limited, D.R.P. 119163; *C.* **1901** I, 806). — Liefert bei der Condensation mit alkylirten, aromatischen Aminen oder deren Sulfonsäuren Leukoverbindungen, welche bei der Oxydation in blaugrüne alkaliechte Farbstoffe übergehen (G. & Co., D.R.P. 89397, 90486; *Frdl.* **IV**, 184). Durch Nitrirung der Leukosulfonsäuren und darauffolgende Oxydation entstehen rein grüne Farbstoffe (G. & Co., D.R.P. 93701; *Frdl.* **IV**, 187). Condensation mit Diäthyl-m-Aminophenol und Oxydation der entstandenen Tetraäthyldiaminodioxytriphenylmethanmonosulfonsäure (nach Behandlung mit conc. Schwefelsäure bei 135°) zu einem rhodaminähnlichen Farbstoff: G. & Co., D.R.P. 90487; *Frdl.* **IV**, 258. — Na.$\bar{A}$. Prismen oder Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol (Gnehm, Schüle, *A.* **299**, 363). — Ba.$\bar{A}_2$. Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol (G., Sch.).

Verbindung $C_7H_5O_3ClS = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCl}{SO_2}>O$ (Chlortolylsulton). *B.* Durch Erhitzen von Benzaldehyd-o-Sulfonsäure (s. o.) oder deren Salzen mit Phosphorpentachlorid (Gilliard, Monnet et Cartier, D.R.P. 94948; *C.* **1898** I, 540). — Schmelzp.: 114°. Unlöslich in Wasser, löslich in Benzin. Giebt durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck Saccharin.

Benzaldehyddisulfonsäuren $C_7H_6O_7S_2 = CHO.C_6H_3(SO_3H)_2$. a) ***2,4-Disulfonsäure.*** *B.* Durch Erhitzen von 2,4-Dichlorbenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 13) mit Natrium-

sulfit im geschlossenen Gefäss (GEIGY & Co., D.R.P. 98321; *C.* **1898** II, 839). — Giebt mit salzsaurem Phenylhydrazin keinen Niederschlag, selbst nicht auf Zusatz von NaCl. Verwendbar zur Umwandlung in Farbstoffe der Malachitgrünreihe.

b) ***2,5-Disulfonsäure.*** *B.* Aus o-Chlorbenzaldehyd (S. 7) durch Eintragen in rauchender Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren und Erhitzen mit Natriumbisulfit auf 200° (G. & Co., D.R.P. 91315; *Frdl.* **IV**, 186). — Giebt bei der Condensation mit aromatischen, alkylirten Aminen oder deren Sulfonsäuren Leukoverbindungen der Malachitgrünreihe.

Chlorbenzaldehydsulfonsäure $C_7H_5O_4ClS = CHO.C_6H_3Cl.SO_3H$. a) ***4-Chlorbenzaldehydsulfonsäure(2).*** *B.* Aus der p,p'-Dichlorstilben-o,o'-Disulfonsäure, welche aus Diaminostilbendisulfonsäure mittels der Diazoreaction gewonnen wird, durch Oxydation mit Permanganat (THE CLAYTON ANILINE Co., D.R.P. 117540; *C.* **1901** I, 430). — Durch Condensation mit secundären und tertiären Aminen bezw. deren Sulfonsäuren entstehen Leukobasen von alkaliechten Farbstoffen der Triphenylmethanreihe. — Das Natriumsalz krystallisirt aus conc., wässeriger Lösung. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

b) ***5-Chlorbenzaldehydsulfonsäure(2).*** *B.* Aus 2,5-Dichlorbenzaldehyd (S. 8) durch Erhitzen mit neutralen Sulfiten auf höhere Temperatur (GEIGY & Co., D.R.P. 91818; *Frdl.* **IV**, 187). — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe: G. & Co.

c) ***6-Chlorbenzaldehydsulfonsäure(3).*** *B.* Durch Behandeln des technischen Gemisches von o- und p-Chlorbenzaldehyd mit rauchender Schwefelsäure bei ca. 85°, wobei die p-Verbindung unverändert bleibt (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 98229; *C.* **1898** II, 744). — Blätterige, krystallinische Masse. Ziemlich luftbeständig. Sehr leicht löslich in Wasser. — Die Salze sind sämmtlich leicht löslich. Die Alkalisalze krystallisiren wasserhaltig. — Natriumsalz. Rhombische Tafeln. — Kaliumsalz. Eckige Kryställchen (darunter schiefe Pyramiden). — Calciumsalz. Prismen mit 8 Mol. Krystallwasser, welche bei Wasserbadtemperatur entweichen. — Baryumsalz. Wasserhaltige Nadeln.

Nitrobenzaldehydsulfonsäure $C_7H_5O_6NS = SO_3H.C_6H_3(NO_2).CHO$. a) ***3-Nitrobenzaldehydsulfonsäure(4).*** *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 4-Chlor-3-Nitrobenzaldehyd (S. 11) und Na_2SO_3 (E. u. H. ERDMANN, *A.* **294**, 380; D.R.P. 61843; *Frdl.* **III**, 65). — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Gelbe Blättchen.

b) ***3-Nitrobenzaldehydsulfonsäure(6).*** *B.* Durch Kochen von 2-Chlor-5-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 16) mit Natriumsulfitlösung (GEIGY & Co., D.R.P. 94504; *Frdl.* **IV**, 188). — Die freie Säure und die Salze sind sehr leicht löslich in Wasser. Eisensalze erzeugen in der neutralen oder schwach essigsauren Lösung der Säure eine dunkelgranatrothe Färbung. Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe: G. & Co. — Das Phenylhydrazon ist von tief orangegelber Farbe (Ges f. chem. Ind., D.R.P. 102745; *C.* **1899** II, 408).

c) ***4-Nitrobenzaldehydsulfonsäure(2).*** *B.* Bei der Oxydation von p,p'-Dinitrostilben-o,o'-Disulfonsäure mit $KMnO_4$ (GREEN, WAHL, *B.* **30**, 3101; D.R.P. 115410; *C.* **1900** II, 1091). Entsteht auch direct aus p-Nitrotoluolsulfonsäure durch Oxydation mit überschüssigem Hypochlorit bezw. -bromit. — Phenylhydrazin erzeugt ein braunrothes, flockiges Phenylhydrazon, salzsaures Semicarbazid ein Semicarbazan (gelbe Nadeln).

Aminobenzaldehydsulfonsäuren $C_7H_7O_4NS = SO_3H.C_6H_3(NH_2).CHO$. a) ***3-Aminobenzaldehydsulfonsäure(4).*** *B.* Aus 3-Nitrobenzaldehydsulfonsäure(4) (s. o.) und $SnCl_2 + HCl$ (E. u. H. ERDNANN, *A.* **294**, 380; D.R.P. 61843; *Frdl.* **III**, 65). — Prismen (aus Wasser) mit $1H_2O$. Schwer löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$.

b) ***3-Aminobenzaldehydsulfonsäure(6).*** *B.* Durch Einwirkung neutraler Sulfite auf m-Nitrobenzaldehyd (S. 10) in wässeriger oder alkoholisch-wässeriger Lösung (Soc. St. Denis, D.R.P. 99223; *C.* **1898** II, 1227). — Durch Condensation mit aromatischen Aminen entstehen diazotirbare Leukobasen der Triphenylmethanreihe. — Das Natriumsalz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

c) ***4-Aminobenzaldehydsulfonsäure(2).*** *B.* Durch Einwirkung von in Alkali oder rauchender Schwefelsäure gelöstem Schwefel auf p-Nitrotoluol-o-Sulfonsäure (GEIGY & Co., D.R.P. 86874; *Frdl.* **IV**, 137). Aus p,p'-Diaminostilben-o,o'-Disulfonsäure durch Oxydation mit Permanganat in neutraler Lösung (LEVINSTEIN LIMITED, D.R.P. 119878; *C.* **1901** I, 1073). — Calciumsalz. Braunrothes, in warmem Wasser nahezu farblos lösliches Pulver.

4-Dimethylaminobenzaldehydsulfonsäure(2) $C_9H_{11}O_4NS = SO_3H.C_6H_3[N(CH_3)_2].CHO$. *B.* Aus 2-Chlor-4-Dimethylaminobenzaldehyd (S. 14) und neutralen Sulfiten (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 107918; *C.* **1900** I, 1113). — Giebt ein schwach gelbliches

Hydrazon, dessen Natriumsalz durch Kochsalz in feinen Blättchen ausgefällt wird. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4-Dimethylaminobenzaldehydsulfonsäure(x) $C_9H_{11}O_4NS = SO_3H.C_6H_3[N(CH_3)_2].CHO$. *B.* Durch Erhitzen von Dimethyl-p-Aminobenzaldehyd (S. 13) mit rauchender Schwefelsäure (KALLE & Co., D.R.P. 95829; *C.* **1898** I, 813). — Das Calciumsalz ist ein in Wasser lösliches Pulver.

*Ammoniakderivate des Benzaldehyds (*S. 20—28*). Vor 1. **Benzylidenimid, Benzaldim** $(C_7H_7N)_2 = (C_6N_5.CH:NH)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von Phenyldithiobiazolonbenzalsulfim (Hptw. Bd. IV, S. 684) mit alkoholischer Salzsäure (BUSCH, *B.* **29**, 2137). Das Hydrochlorid entsteht durch Ueberleiten bei 5° von trockenem HCl-Gas über die mit 2 Mol.-Gew. absolutem Alkohol versetzte Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrobenzamid (s. u.) in 8—10 Thln. wasserfreiem Benzol (B., *B.* **29**, 2144). — $C_7H_7N.HCl$. Nadeln oder Blättchen aus Eisessig. Schmilzt bei 181° unter Aufschäumen. Zerfällt mit Wasser sofort in Benzaldehyd und NH_4Cl, mit Alkohol in Benzylidendiäthyläther (S. 5) und NH_4Cl. Mit Anilin entsteht Benzylidenanilin (S. 20), mit Phenylhydrazin Benzalphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 748). — $C_7H_7N.H_2SO_4$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrobenzamid in 10—12 Thln. Eisessig mit 2 Mol.-Gew. absolutem Alkohol und dann mit 1 Mol.-Gew. Vitriolöl, verdünnt mit dem 3-fachen Vol.-Gew. Eisessig (B.). Blättchen. Schmelzp.: 144°.

Acetylderivat(?) *s. Hptw. Bd. III, S. 28, Nr. 7.*

N-Sulfonsäure $C_5H_5.CH:N.SO_3H$ *s. Hptw. Bd. III, S. 28, Z. 24 v. u.*

m-Nitrobenzaldimchlorhydrat $C_7H_6O_2N_2.HCl = NO_2.C_6H_4.CH:NH.HCl$. *B.* Aus Phenyldithiobiazolon-m-Nitrobenzalsulfim (s. Spl. zu Bd. IV, S. 684) durch alkoholische Salzsäure (BUSCH, WOLFF, *J. pr.* [2] **60**, 200). — Farblose Nädelchen. Schmelzp.: 249° bis 250°. Wird durch Wasser gespalten.

Benzylidenimidchlorid $C_6H_5.CH:NCl$ *s. S. 35.*

1) ***Hydrobenzamid** $C_{21}H_{18}N_2 = (C_6H_5.CH)_3N_2$ (*S. 20—22*). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 2668,1 Cal. Bildungswärme: —66,8 Cal. (DELÉPINE, *C. r.* **125**, 179; *A. ch.* [7] **16**, 223). Mit Acetessigester + Alkohol entsteht eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_2N_2$ (s. u.). Hydrobenzamid liefert beim 5-stdg. Erwärmen mit Malonsäure in alkoholischer Lösung Zimmtsäure (Spl. Bd. II, S. 849) (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2603).

*Hydrobenzamid und Salzsäure (*S. 21*). Mit HCl-Gas + absolutem Alkohol + Benzol entstehen salzsaures Benzylidenimid (s. o.) und Benzylidendiäthyläther (S. 5). Von den beiden „isomeren Basen $C_{21}H_{20}N_2$“ (Hptw. Bd. III, S. 21, Z. 11 v. o.), welche beim Erhitzen von Hydrobenzamidchlorhydrat entstehen, besitzt die eine die Zusammensetzung $C_{21}H_{18}N_2$ und ist Isoamarin (S. 19) (JAPP, MOIR, *Soc.* **77**, 641).

*Die im Hptw. Bd. III, S. 21, Z. 25 v. o. aufgeführte *β-Base $C_{21}H_{20}N_2$ ist Isoamarin $C_{21}H_{18}N_2$ s. S. 19* (J., M., *Soc.* **77**, 641).

Verbindung aus Hydrobenzamid und Acetessigester $C_{20}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5.CH:N.CH(C_6H_5).NH.C(CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man versetzt 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Acetessigester mit conc. Ammoniak und soviel absolutem Alkohol, dass nach 2 Stunden sich kein Oel ausscheidet, und lässt 24 Stunden stehen (LACHOWICZ, *M.* **17**, 347). Bei 48-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Hydrobenzamid, gelöst in Alkohol, mit 1 Mol.-Gew. Acetessigester (L.). — Prismen aus Aether. Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in kalten, verdünnten Säuren, unlöslich in Wasser. Spaltet beim Kochen mit Salzsäure NH_3 und Benzaldehyd ab. Beim Erwärmen mit Anilin entsteht Benzylidenanilin (S. 20). Analog wirkt Phenylhydrazin. Beim Erwärmen mit Acetessigester + Alkohol entsteht Phenyldihydrolutidindicarbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 370).

*Hydrobenzamid und Chlor (*S. 21*). *Das im Hptw. Bd. III, S. 21, Z. 28 v. u. aufgeführte, von Müller* (*A.* **111**, 144) *durch Erhitzen von Hydrobenzamidchlorid $C_{18}H_{21}N_2Cl_2$ dargestellte* **Chlorhydrobenzamid** *ist ein Gemenge von 2 Mol.-Gew. Benzonitril mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid* (DELÉPINE, *Bl.* [3] **21**, 10).

2.2′,2″,5,5′,5″-Hexachlorhydrobenzamid $C_{21}H_{12}N_2Cl_6 = (C_6H_3Cl_2.CH)_3N_2$. *B.* Durch Stehenlassen einer conc., ätherischen Lösung von 2,5-Dichlorbenzaldehyd (2,5 g) (S. 8) mit conc., wässerigem Ammoniak (1,5 ccm; rascher mittels alkoholischem Ammoniak) (GNEHM, SCHÜLE, *A.* **299**, 347). — Weiche Nadeln aus heissem Aceton. Schmelzp.: 167°. Leicht löslich in Chloroform und warmem Aceton, schwer in Alkohol und Aether. Wird beim Erwärmen mit Alkohol theilweise zersetzt, durch Säuren momentan in seine Componenten gespalten.

2) ***Amarin** $C_{21}H_{18}N_2$ (*S. 22—26*). Constitution: 2-Phenyl-4,5-cis-Diphenyl-4,5-Dihydroimidazol $\begin{matrix} C_6H_5.CH.NH \\ \vdots \\ C_6H_5.CH-N \end{matrix} \!\!>\!\! C.C_6H_5$ (Mesoform) (JAPP, MOIR, *Soc.* **77**, 641).

— *B.* Das Chlorhydrat entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit NH_4Cl auf 180° bis 185° (Delépine, *C. r.* **127**, 623). — Das Amarin bindet $^1/_2$ Mol. Krystallwasser und zeigt in diesem hydratischen Zustand den gewöhnlich angegebenen Schmelzp.: 100°. Das wasserfreie Amarin schmilzt bei 130—131°. Eine allotrope Modification {Claus, *B.* **18**, 1678} des Amarins existirt nicht. Molekulare Verbrennungswärme des wasserfreien Amarins: 2651,2 cal. (constanter Druck). Bildungswärme: — 52,9 Cal. (D., *C. r.* **125**, 179; *A. ch.* [7] **16**, 224). Beim Erhitzen mit Natrium auf 190—200° entsteht die Natriumverbindung des Isoamarins (S. 19). Das Chlorhydrat des letzteren entsteht durch Erhitzen von Amarinchlorhydrat auf 340° (J., M., *Soc.* **77**, 637). — $(C_{21}H_{18}N_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ (J., M.). — Acetat. Wird zuweilen in der Kälte in rhombischen Tafeln erhalten (Bahrmann, *J. pr.* [2] **27**, 296 Anm.). — Benzoat. Nadeln. Schmelzp.: 168° (J., M.).

Amarinformaldehyd $C_{21}H_{18}N_2.CH_2O$. *B.* Eine lauwarme, alkoholische Lösung von Amarin wird mit einer molekularen Menge Formaldehyd versetzt (Delépine, *Bl.* [3] **17**, 864). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 145°. Giebt beim Erhitzen den Formaldehyd fast vollkommen wieder ab; bei Einwirkung von NH_3 entsteht Amarin und Hexamethylenamin (Spl. Bd. I, S. 642). Addirt 1 Mol.-Gew. HCl.

Das im Hptw. Bd. III, S. 23, Z. 29 v. o. aufgeführte ***Dimethylamarin** *von Claus und Elbs ist als Benzoyl-s-Dimethyl-i-Diphenyläthylendiamin* $\begin{matrix} C_6H_5.CH.N(CH_3).CO.C_6H_5 \\ \vdots \\ C_6H_5.CH.NH.CH_3 \end{matrix}$ (Spl. zu Bd. IV, S. 978) *erkannt worden* (Japp, Moir, *Soc.* **77**, 629). *Der Artikel ist daher hier zu streichen.*

Dimethylamaroniumjodid $C_{23}H_{23}N_2J = \begin{matrix} C_6H_5.CH.N(CH_3) \\ \vdots \\ C_6H_5.CH.N(CH_3)J \end{matrix} \geqslant C.C_6H_5$. *B.* Aus Amarin und CH_3J (J., M., *Soc.* **77**, 629; vgl. Claus, Elbs, *B.* **13**, 1420; Cl., Scherbel, *B.* **18**, 3079). Aus dem Hydrojodid des Benzoyl-s-Dimethyl-i-Diphenyläthylendiamins (Spl. zu Bd. IV, S. 978) durch Erhitzen auf 210—220° (J., M.). — Oktaëder. Schmelzp.: 247°. Durch alkoholisches Kali entsteht Benzoyl-s-Dimethyl-i-Diphenyläthylendiamin.

Das im Hptw. Bd. III, S. 23, Z. 14 v. u. aufgeführte ***Diäthylamarin** *von Borodin ist als Benzoyl-s-Diäthyl-i-Diphenyläthylendiamin* $C_{25}H_{28}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.N(C_2H_5).CO.C_6H_5 \\ \vdots \\ C_6H_5.CH.NH.C_2H_5 \end{matrix}$ (Spl. zu Bd. IV, S. 978) *erkannt worden* (J., M., *Soc.* **77**, 631). *Der Artikel ist daher hier zu streichen.*

Diäthylamaroniumjodid $C_{25}H_{27}N_2J$. Krystalle. Schmelzp.: 203° (J., M., *Soc.* **77**, 631; vgl. Borodin, *A.* **110**, 82).

Das im Hptw. Bd. III, S. 24, Z. 23 v. o. aufgeführte ***Aethylbenzylamarin** *von Claus, Kohlstock ist vermuthlich Benzoyl-s-Aethylbenzyl-i-Diphenyläthylendiamin* $C_{30}H_{30}ON_2$ $= \left.\begin{matrix} C_6H_5.CH \\ \vdots \\ C_6H_5.CH \end{matrix}\right\} N_2H(C_2H_5)(C_7H_7)(CO.C_6H_5)$ (J., M., *Soc.* **77**, 610).

Das im Hptw. Bd. III, S. 24, Z. 28 v. o. aufgeführte ***Dibenzylamarin** *ist als Benzoyl-s-Dibenzyl-i-Diphenyläthylendiamin* $\begin{matrix} C_6H_5.CH.N(C_7H_7).CO.C_6H_5 \\ \vdots \\ C_6H_5.CH.NH.C_7H_7 \end{matrix}$ *erkannt worden* (J., M., *Soc.* **77**, 609). *Der Artikel ist daher hier zu streichen;* vgl. Spl. zu Bd. IV, S. 978.

Dibenzylamaroniumhydroxyd $C_{35}H_{32}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.N(C_7H_7) \\ \vdots \\ C_6H_5.CH.N(C_7H_7)(OH) \end{matrix} \geqslant C.C_6H_5$. *B.* Die Salze entstehen aus den Salzen des Benzoyl-s-Dibenzyl-i-Diphenyläthylendiamins beim Erhitzen durch Wasserabspaltung (J., M., *Soc.* **77**, 618). Das Chlorid entsteht durch Kochen von Amarin mit Benzylchlorid und Alkohol (J., M., *Soc.* **77**, 615; vgl. Claus, Elbs, Kohlstock, *B.* **13**, 1420; **18**, 1853). — Chlorid $C_{35}H_{31}N_2Cl$. Prismen. Schmelzpunkt: 49—52° (J., M., *Soc.* **77**, 615). Liefert bei längerem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Benzoyl-s-Dibenzyl-i-Diphenyläthylendiamin. — $(C_{35}H_{31}N_2Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ (Cl., E.). — Chloriddichromat $(C_{35}H_{31}N_2Cl)_2H_2Cr_2O_7$. Aus dem Chlorid und Chromtrioxid in Eisessig. Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 173°. Liefert beim Kochen mit Salzsäure Dibenzyllophoniumchlorid (S. 20) (J., M.). — Nitrat $C_{35}H_{31}N_2.NO_3$. Rechtwinkelige Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 157—158°. Sehr leicht löslich in Alkohol (J., M.). — Acetat. Schiefe Prismen. Schmelzp.: 134° (J., M.).

***Acetylchloridamarin** $C_{21}H_{18}N_2.C_2H_3OCl$ (*S. 24*). Geht beim Erwärmen mit Alkohol in Acetylbenzoyl-i-Diphenyläthylendiamin (Spl. zu Bd. IV, S. 979) über (J., M., *Soc.* **77**, 635).

***Diacetylamarin** (*S. 24, Z. 11 v. u.*) *ist hier zu streichen; vgl. Acetylbenzoyl i-Diphenyläthylendiamin* (*Spl. zu Bd. IV, S. 979*) (J., M., *Soc.* **77**, 635).

Die im Hptw. Bd. III, S. 25, Z. 13 v. o. aufgeführte **Verbindung** $C_{30}H_{26}O_2N_2$ *ist als*

s-Dibenzoyl-i-Diphenyläthylendiamin (*Hptw. Bd. IV, S. 979, Z. 1 v. o.*) *erkannt worden, daher hier zu streichen* (J., M., *Soc.* **77**, 633).

*Benzoylamarin $C_{28}H_{22}ON_2$ = $\begin{matrix}C_6H_5.CH.N.CO.C_6H_5\\ \vert \quad \geqslant C.C_6H_5\\ C_6H_5.CH.N\end{matrix}$ (*S. 25*). *Darst.* Man mischt die Lösungen von 10 g Amarin und 2,3 g Benzoylchlorid in kaltem Benzol und verdampft nach dem Filtriren (J., M., *Soc.* **77**, 632). — Giebt bei der Hydrolyse s-Dibenzoyl-i-Diphenyläthylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 979, Z. 1 v. o.).

Das im Hptw. Bd. III, S. 25, Z. 8 v. u. aufgeführte Dibenzoylamarin *ist als s-Dibenzoyl-i-Diphenyläthylendiamin* (*Hptw. Bd. IV, S. 979, Z. 1 v. o.*) *erkannt worden* (J., M., *Soc.* **77**, 633) *und daher hier zu streichen.*

Isoamarin $C_{21}H_{18}N_2$ = $\begin{matrix}C_6H_5.CH.NH\\ \quad \geqslant C.C_6H_5\\ C_6H_5.CH-N\end{matrix}$, 2-Phenyl-4,5-trans-Diphenyl-4,5-Dihydroimidazol. *B.* Durch Erhitzen von Benzoylazotid (S. 28) auf 215° (neben Tetraphenylpyrazin und Lophin) oder aus den Mutterlaugen des Benzoylazotids bei der Darstellung aus Benzaldehyd und Cyanammonium; wird vom Amarin und Lophin durch Lösen in warmer, verdünnter Salzsäure getrennt (Snape, Brooke, *Soc.* **75**, 208). Entsteht neben anderen Producten beim Erhitzen von Hydrobenzamidchlorhydrat (vgl. S. 17) auf 240° (Japp, Moir, *Soc.* **77**, 641; vgl. Ekman, *A.* **112**, 151; Kühn, *A.* **122**, 322). Durch Erhitzen von s-Dibenzoyldiphenyläthylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 979, Z. 1 v. o.) im HCl-Strom (Feist, Arnstein, *B.* **28**, 3177; vgl. J., M., *Soc.* **77**, 640). Aus rac. Diphenyläthylendiamincarbamat und Benzoësäure bei 180° (J., M., *Soc.* **77**, 639). — *Darst.* Amarinchlorhydrat wird 5 Minuten auf 340° erhitzt; man reinigt durch fractionirtes Fällen der Chlorhydrate mit Aether aus alkoholischer Lösung (J., M., *Soc.* **77**, 637). — Isoamarin lässt sich durch die sauren Tartrate in seine activen Componenten spalten.

Die Racembase bildet farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 198°. 90%iger Alkohol löst bei 14° 1,24%. D: 1,16. Löslich in Benzol und Chloroform. Beim Erhitzen unter vermindertem Druck entsteht NH_3. Lophin und eine bei 120° schmelzende, unzersetzt flüchtige Verbindung (Snape, Brooke), Bei der Einwirkung von Natrium in Alkohol entsteht s-Diphenyläthylendiamin (J., M., *Soc.* **77**, 638). — Salze (Sn., B.) $C_{21}H_{18}N_2.HCl + H_2O$. Schmelzp.: 135—140°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Aether und Benzol, unlöslich in CS_2. Die Lösung reagirt alkalisch. — $(C_{21}H_{18}N_2)_2.H_2PtCl_6$. Orangenfarbene Krystalle. Schmelzp.: 230—240° (unter Zersetzung). — $C_{21}H_{18}N_2.HNO_3 + H_2O$. Schmelzp.: 165°. — Chromat. Gelbe Krystalle. — $Ag.C_{21}H_{17}N_2$. Kleine, durchscheinende Krystalle. Schmilzt bei 210° unter Bildung von Lophin.

d-Base. Rhombische Prismen (Pope). $[\alpha]_D$: +42,44° in Alkohol (c = 1,08). Löst sich in 90%igem Alkohol bei 14° zu 3,01%. D: 1,12. Schmelzp.: 175—176° (Sn., *Soc.* **77**, 781). — d-Isoamarin-d-Tartrat $C_{21}H_{18}N_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D$: +94,44° in 90%igem Alkohol (c = 1,65).

l-Base. $[\alpha]_D$: —67,11° in Alkohol, nach einigen Stunden —28,94° (c = 1,49). Löst sich in 90%igem Alkohol bei 14° zu 3,05%. D: 1,12. Schmelzp.: 174—175°. — l-Isoamarin-d-Tartrat. $[\alpha]_D$: —71,94° in 90%igem Alkohol (c = 4,01).

3) ***Lophin, Triphenylimidazol** $C_{21}H_{16}N_2$ = $\begin{matrix}C_6H_5.C.NH\\ \quad \geqslant C.C_6H_5\\ C_6H_5.C-N\end{matrix}$ (*S. 26—27*). *B.* Beim Kochen von Benzoïn (Hptw. Bd. III, S. 221) mit salzsaurem Benzenylamidin (Hptw. Bd. IV, S. 839), Natronlauge + Alkohol (Kulisch, *M.* **17**, 302). Aus dem Isoamarin (s. o.) durch Erhitzen unter vermindertem Druck (Snape, Brooke, *Soc.* **75**, 211). — *Darst.*: Pinner, *B*, **35**, 4140. — Molekulare Verbrennungswärme: 2587,6 cal. (constanter Druck). Bildungswärme: —55,3 Cal. (Delépine, *C. r.* **125**, 180; *A. ch.* [7] **16**, 226). Liefert durch Behandlung mit Dimethylsulfat eine Verbindung $C_{21}H_{16}N_2.(CH_3)_2SO_4 + 2H_2O$ [Prismen vom Schmelzp.: 115—117° (unter Zersetzung)], welche durch Kochen mit Alkohol nicht zersetzt wird, auch nicht durch verdünnte Salzsäure.

Mononitrolophine *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1081.*

Aminolophine *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1213.*

S. 27, Z. 7 v. o. statt: „J. pr. [2] **35**" *lies: „J. pr.* **35**".

Aethyllophin $C_{23}H_{20}N_2 = C_{21}H_{15}N.NC_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Diäthyllophinjodids $C_{21}H_{15}N.N(C_2H_5)_2J$ (S. 20) über den Schmelzpunkt (Kulisch, *M.* **17**, 305). — Mikroskopische Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 234°. Wird durch Erwärmen mit alkoholischem Kali zerlegt in Benzoësäure, NH_3 und Aethylamin (Spl. Bd. I, S. 600).

***Diäthyllophin** $C_{21}H_{15}(C_2H_5)_2N_2.OH$ (*S. 27, Z. 9 v. o.*). {Erhitzt man Lophin .... Die Mutterlauge .... Krystalle des} Jodids $C_{21}H_{15}N.N(C_2H_5)_2J$ (K., *M.* **17**, 304). Dasselbe zerfällt in der Hitze in C_2H_5J und Aethyllophin (S. 19).

S. 27, Z. 14 v. o. die Formeln der Salze müssen lauten: „$C_{21}H_{15}(C_2H_5)_2N_2Cl.AuCl_3$" und „$C_{21}H_{15}(C_2H_5)_2N_2.NO_3$".

*Dibenzyllophoniumchlorid $C_{35}H_{29}N_2Cl$ = $\begin{matrix} C_6H_5.C.N(C_7H_7) \\ C_6H_5.\ddot{C}.N(C_7H_7.Cl) \end{matrix} \geqslant C.C_6H_5$ (*S. 27, Z. 25 v. o.*). *B.* Aus Dibenzylamaroniumchloriddichromat (S. 18) beim Kochen mit Salzsäure (JAPP, MOIR, *Soc.* **77**, 617).

S. 27, Z. 26 v. o. statt: „235°" lies: „253°".

S. 27, Z. 29 v. o. statt: „Schütteln" lies: „Erwärmen".

S. 27, Z. 34 v. o. die Formel des Benzoats muss lauten: „$C_{35}H_{29}N_2.C_7H_5O_2$".

S. 27, Z. 35 v. o. die Formel des Dibenzoats muss lauten: „$C_{35}H_{29}N_2.C_7H_5O_2 + C_7H_6O_2$".

*Bittermandelöl und Alkoholbasen (*S. 28—32*). ***Benzylidenmethylamin**, Benzalmethylamin $C_8H_9N = C_6H_5.CH:N.CH_3$ (*S. 28*). Bei der Condensation mit Benzaldehyd und KCN entstehen die Benzalverbindung des Methylaminophenylacetamids (S. 27) und die 2-Benzalamino-3-Methylamino-3-Phenylpropanol(2)-säure(1) (S. 25) (v. MILLER, PLÖCHL, KOLLEGORSKY, *B.* **31**, 2716).

2,5-Dichlorbenzylidenmethylamin $C_8H_7NCl_2 = C_6H_3Cl_2.CH:N.CH_3$. *B.* Aus 2,5-Dichlorbenzaldehyd (S. 8) und Methylamin (Spl. Bd. I, S. 596) (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 876; *A.* **296**, 71). — Nadeln. Schmelzp.: 52°.

2-Nitrobenzylidenmethylamin $C_8H_8O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CH:N.CH_3$. Oel. Kp_{23}: 145° (ANDREE, *B.* **35**, 424).

*S. 28, Z. 5 v. u. statt: „**29**" lies: „**24**".*

***Benzylidenanilin** $C_{13}H_{11}N = C_6H_5.CH:N.C_6H_5$ (*S. 29*). *B.* Aus Dibenzylanilin (Spl. Bd. II, S. 293) durch Oxydation (Höchster Farbw., D.R.P. 110173; *C.* **1900** II, 460). Aus salzsaurem Benzylidenimid (S. 17) und Anilin (BUSCH, *B.* **29**, 2147). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Existirt vielleicht in verschiedenen Modificationen (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 828). Nitrirung: vgl. BAYER & Co., D.R.P. 72173; *Frdl.* **III**, 48. Bildet kein Jodalkylat (H., S., *B.* **34**, 838). Vereinigt sich mit Säurechloriden zu Verbindungen $C_6H_5.N(CO.R).CHCl.C_6H_5$, welche beim Erwärmen mit Alkohol in Acylanilide, Salzsäure und Benzaldehyd zerfallen (GARZAROLLI-THURNLACKH, *B.* **32**, 2277). Durch Addition von Thioessigsäure (Spl. Bd. I, S. 453) in einem Gemisch von Aether und Petroleumäther entsteht eine Verbindung $C_{15}H_{15}ONS$ (S. 21) (EIBNER, *B.* **34**, 659). Condensation mit Brenztraubensäure bezw. ihrem Ester s.: G.-T., *M.* **20**, 480. Condensirt sich mit Acetessigester zu α-Acetyl-β-Anilidohydrozimmtsäureester (Spl. Bd. II, S. 972) (SCHIFF, BERTINI, *B.* **30**, 601). Condensation mit Oxalessigester: SCH., B., *B.* **30**, 602. Liefert beim Erwärmen mit Malonsäure oder malonsaurem Anilin Zimmtsäure (Spl. Bd. II, S. 849) (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2602). Addirt aromatische Amine, deren p-Stellung unbesetzt ist, beim Behandeln mit dem Amin und seinem Salz $C_6H_5.CH:N.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CH{<}^{NH.C_6H_5}_{C_6H_4.NH_2}$ (Höchster Farbw., D.R.P. 106497; *C.* **1900** I, 740). Liefert durch Einwirkung von verdünnter, alkoholischer KCN-Lösung und Benzaldehyd zwei stereoisomere Benzalverbindungen des Anilinophenylacetamids (S. 27) und 2-Benzalamino-3-Anilino-3-Phenylpropanol(2)-säure(1) (S. 25) (v. MILLER, PLÖCHL, BRUHN, *B.* **31**, 2699). — **Pikrat** $C_{13}H_{11}N.C_6H_3O_7N_3$. Krystallinische Masse. Schmelzp.: 173° (BETTI, SPERONI, *G.* **30** II, 309).

S. 29, Z. 20 v. o. statt: „754" lies: „750 Anm.".

Die Darstellung der im Hptw. Bd. III, S. 29, Z. 29 v. o. erwähnten **isomeren Base** gelang v. M., P. (*B.* **25**, 2022) nicht.

Benzaldehydanilinchlorhydrat $C_{13}H_{13}ON,HCl = C_6H_5.CH(OH).NH.C_6H_5,HCl$. *B.* Aus Benzaldehyd und salzsaurem Anilin in wässeriger Lösung bei Gegenwart von conc. Salzsäure (DIMROTH, ZÖPPRITZ, *B.* **35**, 988). — Weisse Nadeln. Zersetzt sich an der Luft sehr rasch, rascher mit reinem Wasser in Benzaldehyd und Anilinchlorhydrat.

Benzylidendiphenaminanhydrosulfit $C_{19}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5)_2.SO_2$ (*wahrscheinlich identisch mit der „Verbindung $C_7H_6O + 2C_6H_7N + SO_2$", Hptw. Bd. III, S. 6, Z. 3 v. u. und Spl. Bd. III, S. 4*). *B.* Auf Zusatz von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd zu einer stark sauren Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin in wässeriger, schwefliger Säure; beim Einleiten von SO_2 in eine Lösung von Benzylidenanilin in trockenem Aether; bei gelindem Erwärmen von Benzaldehydnatriumbisulfit mit Anilin oder beim Behandeln von Benzylidenanilin in alkoholischer Lösung mit Bisulfitlösung (EIBNER, *A.* **316**, 137). — Nadeln. Schmelzp.: 125° (ohne Gasentwickelung). Zersetzt sich beim Erwärmen in Anilin und Benzylidenanilin, desgleichen beim Erwärmen mit Sodalösung. Geht beim Umkrystallisiren aus Wasser in die Verbindung $C_{19}H_{18}O_2N_2S + {}^1/_2H_2O$ (s. u.) über.

Verbindung $C_{19}H_{18}O_2N_2S + {}^1/_2H_2O$. *B.* Beim Umkrystallisiren des Benzyliden-

diphenaminanhydrosulfits (S. 20) aus Wasser (E., *A.* **316**, 139). — Luftbeständige Nadeln oder Lamellen. Schmelzp.: 132—133° (unter Zersetzung).

Verbindung $C_{15}H_{15}ONS = C_6H_5.CH(SH).N(CO.CH_3).C_6H_5$(?). *B.* Aus Benzylidenanilin und Thioessigsäure in einem Gemisch von Aether und Petroleumäther (E., *B.* **34**, 659). — Krystalle. Schmelzp.: 75°. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Benzyliden-p-Chloranilin (vgl. Spl. Bd. II, S. 140) $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_5.CH:N.C_6H_4Cl$. Weisse Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62° (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 829). — Chlorhydrat $C_{13}H_{10}NCl.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 194° (Zersetzung).

Benzaldehyd-p-Chloranilin $C_{13}H_{12}ONCl = C_6H_5.CH(OH).NH.C_6H_4Cl$. *B.* Bei der Einwirkung von gekühlter Sodalösung auf Benzyliden-p-Chloranilin-Chlorhydrat (s. o.) (H., SCH.). — Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 120° unter Abspaltung von H_2O und Bildung von Benzylidenchloranilin. Dieselbe Umwandlung erfolgt auch beim Stehen im Exsiccator.

o-Chlorbenzylidenanilin $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_4Cl.CH:N.C_6H_5$. Gelbes, dickes Oel (BAMBERGER, MÜLLER, *A.* **313**, 118).

p-Chlorbenzylidenanilin $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_4Cl.CH:N.C_6H_5$. Weisse Krystalle. Schmelzp.: 66° (H., SCH., *B.* **34**, 832). Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62° (v. WALTHER, RÄTZE, *J. pr.* [2] **65**, 263).

o-Chlorbenzyliden-p-Chloranilin $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_4Cl.CH:N.C_6H_4Cl$. Weisse Krystalle. Schmelzp.: 68° (H., SCH., *B.* **34**, 832).

p-Chlorbenzyliden-m-Chloranilin (vgl. Spl. Bd. II, S. 140) $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_4Cl.CH:N.C_6H_4Cl$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 67° (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 265).

p-Chlorbenzyliden-p-Chloranilin $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_4Cl.CH:N.C_6H_4Cl$. Gelblich weisse Nadeln. Schmelzp.: 111° (H., SCH., *B.* **34**, 832); 112° (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 265).

2,5-Dichlorbenzylidenanilin $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_3Cl_2.CH:N.C_6H_5$. Blättchen. Schmelzpunkt: 71,5—72° (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 876; *A.* **296**, 70).

Benzyliden-p-Bromanilin (vgl. Spl. Bd. II, S. 141) $C_{13}H_{10}NBr = C_6H_5.CH:N.C_6H_4Br$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 67° (H., SCH., *B.* **34**, 831). — Chlorhydrat $C_{13}H_{10}NBr.HCl$. Schmelzp.: 195° (unter Zersetzung).

***Benzylidennitranilin** $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.NO_2$ (*S. 29*). a) *m-Nitroderivat (*S. 29*). Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 66°. Im Vacuum unzersetzt destillirbar (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2604).

***Verbindung** $C_{13}H_{12}O_3N_2$ (*S. 29, Z. 15 v. u.*) *ist* **Benzaldehyd-p-Nitranilin** $C_6H_5.CH(OH).NH.C_6H_4.NO_2$ (DIMROTH, ZÖPPRITZ, *B.* **35**, 989). *B.* Das Chlorhydrat entsteht aus salzsaurem p-Nitranilin und Benzaldehyd in conc. salzsaurer Lösung. Die Base erhält man aus dem Chlorhydrat durch Eintragen in verdünnte Sodalösung bei 0° (D., Z.). — Verwandelt sich im Vacuum über H_2SO_4 in Benzyliden-p-Nitranilin. — Chlorhydrat $C_{13}H_{12}O_3N_2.HCl$. Hellgelbes Krystallpulver. Schmilzt unscharf bei 188°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von kaltem Wasser zersetzt.

Benzyliden-bis-p-Nitranilin $C_{19}H_{16}O_4N_4 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Man lässt 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. p-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 143) in alkoholisch-ätherischer Lösung stehen (H., SCH., *B.* **34**, 833). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 85°. Zerfällt leicht in Benzyliden-p-nitranilin (Hptw. Bd. III, S. 29) und Nitranilin, so beim Schmelzen oder Kochen mit Lösungsmitteln.

***Nitrobenzylidenanilin** $C_{13}H_{10}O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$ (*S. 30*). b) *p-Nitroderivat (*S. 30*). Liefert beim Erhitzen mit den salzsauren Salzen aromatischer Amine in alkoholischer Lösung Nitrodiaminotriphenylmethan (Hptw. Bd. IV, S. 1043, Z. 13 v. u.) bezw. Derivate desselben (Höchster Farbw., D.R.P. 23874; *Frdl.* I, 62).

c) o-Nitroderivat. Hellgelbe Blättchen aus 80%igem Alkohol. Schmelzp.: 69,5°. Kp_{15}: 220°. Auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillirbar (KN., *B.* 31, 2609 Anm.).

m-Nitrobenzylidenanilinbisulfit $C_{13}H_{12}O_5N_2S$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen m-Nitrobenzaldehyd (S. 10) und Anilinbisulfit bei etwa 60°, sowie bei Einwirkung von Anilinsulfit auf eine Lösung von m-Nitrobenzaldehyd in überschüssiger Natriumbisulfitlösung (EIBNER, *A.* **316**, 141). — Luftbeständige, weisse Blättchen oder Tafeln. Zersetzungspunkt: 177°. Unzersetzt löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol. Wird durch Sodalösung sofort zerlegt und geht bei vorsichtigem Schmelzen theilweise in m-Nitrobenzylidendiphenaminanhydrosulfit (s. u.) über.

m-Nitrobenzylidendiphenaminanhydrosulfit $C_{19}H_{17}O_4N_3S = NO_2.C_6H_4.CH(NH.C_6H_5)_2.SO_2$. *B.* Neben sehr wenig m-Nitrobenzylidenanilinbisulfit (s. o.) beim Zufügen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. m-Nitrobenzaldehyd (S. 10) zu einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin in viel überschüssiger, wässeriger, schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur (E., *A.* **316**, 140). — Gelbe Nadeln oder Lamellen. Schmelzp.: 128° (Zersetzung). Leicht löslich in warmem Alkohol und heissem Wasser ohne Zersetzung. Wird von Sodalösung mit gelber Farbe gelöst und dann zerlegt. Geht in alkoholischer Lösung bei Einwirkung von SO_2 in m-Nitrobenzylidenanilinbisulfit (s. o.) über.

*m-Nitrobenzyliden-m-Nitranilin $C_{13}H_9O_4N_3 = NO_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.NO_2$ (*S. 30, Z. 9 v. o.*). Reduction: WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 117.

2,4-Dinitrobenzylidenanilin $C_{13}H_9O_4N_3 = C_6H_3(NO_2)_2.CH:N.C_6H_5$. *B.* Aus 2,4-Dinitrobenzaldehyd (S. 10) und Anilin auf dem Wasserbade (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 1233). Durch Oxydation von 2,4-Dinitrobenzylanilin mit $KMnO_4$ in Aceton unter Kühlung (S., EVERDING, *B.* **35**, 1237). — Hellgelbe, lichtempfindliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 133° (corr.) (S.); 131—132° (COHN, FRIEDLÄNDER, *B.* **35**, 1267).

Nitrobenzyliden-p-Chloranilin $C_{13}H_9O_2N_2Cl = NO_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_4Cl$. a) m-Nitroverbindung. Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 81° (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 832). — Chlorhydrat $C_{13}H_9O_2N_2Cl.HCl$. Schmelzp.: 185°.

b) p-Nitroverbindung. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 128° (H., SCH.).

2,5-Dichlor-6-Nitrobenzylidenanilin $C_{13}H_8O_2N_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(NO_2).CH:N.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 102—103° (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 877; *A.* **296**, 77).

2,5-Dichlor-3-(oder 4-)Nitrobenzylidenanilin $C_{13}H_8O_2N_2Cl = C_6H_2Cl_2(NO_2).CH:N.C_6H_5$. Tafeln. Schmelzp.: 113—114° (G., B.).

o-Nitrobenzylidensulfanilsäure $C_{13}H_{10}O_5N_2S = (NO_2)^2C_6H_4.CH^1:N^1.C_6H_4(SO_3H)^4$. Die wässerige Lösung der Salze scheidet auf Zusatz eines Salzes einer primären, aromatischen Base die dieser Base entsprechende Nitrobenzylidenverbindung ab (Höchster Farbw., D.R.P. 97948; *C.* **1898** II, 742).

p-Nitrobenzylidensulfanilsäure $C_{13}H_{10}O_5N_2S = (NO_2)^4C_6H_4.CH^1:N^1.C_6H_4(SO_3H)^4$. Die wässerige Lösung der Salze verhält sich gegenüber einem Salz einer primären, aromatischen Base gleich der Lösung der o-Verbindung (s. o.) (H. F., D.R.P. 97948).

p-Aminobenzylidenanilin $C_{13}H_{12}N_2 = NH_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen des Aminobenzaldehyds (S. 12) in eine siedende Lösung von Anilinchlorhydrat in Wasser oder durch Kochen des Aldehyds mit Anilin (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 111). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. Kochende Säuren spalten in die Componenten. CS_2 liefert bei 130° eine gelbgrüne unlösliche Verbindung.

Eine als p-Aminobenzylidenanilin $NH_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$ aufgefasste Verbindung entsteht auch durch Erwärmen von p-Nitrobenzylanilin (Spl. Bd. II, S. 290) mit Schwefelnatrium und Schwefel in alkoholischer Lösung (H. F., D.R.P. 99542; *Frdl.* **V**, 113). — Rothgelbes, dickflüssiges, nicht destillirbares Oel von schwachem Anilingeruch. Polymerisirt sich bei längerem Stehen. Mit verdünnten Mineralsäuren übergossen, erstarrt es zu einem Krystallbrei des rothen Polymerisationsproductes des p-Aminobenzaldehyds.

p-Dimethylaminobenzyliden-p-Nitranilin $C_{15}H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus Tetramethyldiaminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 658) und p-Nitranilin (Spl. Bd. II, S 143) in Normalsalzsäure bei längerem Erhitzen auf 100° (GUYOT, GRANDERYE, *C. r.* **134**, 550). Aus Dimethyl-p-Aminobenzaldehyd (S. 13) und p-Nitranilin (G., G.). — Orangefarbige Plättchen. Schmelzp.: 198—199°. — Chlorhydrat. Violette Nadeln. Schmelzp.: 193°.

p-Aminobenzylidensulfanilsäure $C_{13}H_{12}O_3N_2S = NH_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Durch Erwärmen einer wässerigen Lösung von p-nitrobenzylanilin-p-sulfonsaurem Natrium (Spl. Bd. II, S. 324) mit Schwefelnatrium und Schwefel (H. F., D.R.P. 99542; *C.* **1899** I, 238). — Das Natriumsalz krystallisirt in gelben Blättchen. Mit verdünnten Säuren erwärmt, zerfällt es in Sulfanilsäure und p-Aminobenzaldehyd (S. 12).

***Benzylidentoluidin** $C_{14}H_{13}N = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.CH_3$ (*S. 30, Z. 25 v. u.*). a) *o-Verbindung (*S. 30*). Kp_{15}: 176° (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2603).

b) *p-Verbindung (*S. 30*). Existirt in zwei — vielleicht stereoisomeren — Modificationen, von denen die eine bei 35° schmilzt, die andere bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist; beide Modificationen zeigen sonst keine Unterschiede und gehen leicht in einander über (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 822). Beim Kochen mit Alkohol + KCN entsteht Benzal-p-Toluidinophenylacetamid in zwei Formen (S. 28) und 2-Benzalamino-3-p-Toluidino-3-Phenylpropanol(2)-säure(1) (S. 26). Mit Benzaldehyd + KCN + Alkohol entstehen in der Kälte hochschmelzendes Benzal-Toluidinophenylacetamid und das Nitril der 2-Benzalamino-3-p-Toluidino-3-Phenylpropanol(2)-säure(1) (S. 26), in der Hitze dagegen die beiden Formen des Benzal-Toluidinophenylacetamids und Desyl-p-toluid (Hptw. Bd. III, S. 220) (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **29**, 1729).

Die Darstellung der im Hptw. Bd. III, S. 30, Z. 18 v. u. erwähnten *isomeren Base gelang v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **25**, 2022 nicht.

Jodmethylat des Benzyliden-p-Toluidins $C_{15}H_{16}NJ = C_6H_5.CH:N(C_7H_7)(CH_3)J$. *B.* Man lässt äquimolekulare Mengen Benzylidentoluidin und CH_3J in geschlossenem Gefäss unter Ausschluss von Feuchtigkeit 24 Stunden stehen (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 836). — Krystalle. Schmelzp.: 147—148°. Wird durch Wasser in Benzaldehyd, Toluidin und Methylalkohol zerlegt.

Jodäthylat des Benzyliden-p-Toluidins $C_{16}H_{18}NJ = C_6H_5.CH:N(C_7H_7)(C_2H_5)J$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 170° (unter Zersetzung) (H., Sch., *B.* **34**, 836).

p-Chlorbenzylidentoluidin $C_{14}H_{12}NCl = Cl.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_3$. a) o-Toluidinderivat. Gelbliche Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 35,5° (v. Walther, Rätze, *J. pr.* [2] **65**, 264).

b) m-Toluidinderivat. Blättchen. Schmelzp.: 32° (v. W., R.).

c) p-Toluidinderivat. Weisse Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 125° (v. W., R.).

2,4-Dinitrobenzyliden-p-Toluidin $C_{14}H_{11}O_4N_3 = (NO_2)_2C_6H_3.CH:N.C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 151° (Cohn, Friedländer, *B.* **35**, 1267).

p-Aminobenzyliden-p-Toluidin $C_{14}H_{14}N_2 = NH_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_3$. Condensation mit salzsauren m-Diaminen: Höchster Farbw., D.R.P. 106719; *Frdl.* **V**, 377.

Benzyliden-v-m-xylidin (vgl. Spl. Bd. II, S. 309) $C_{15}H_{15}N = (CH_3)_2^{(1,3)}C_6H_3.N^{(2)}:CH.C_6H_5$. Oel (Busch, *B.* **32**, 1009).

m-Nitrobenzyliden-v-m-Xylidin $C_{15}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2^{(1,3)}C_6H_3.N^{(2)}:CH.C_6H_4.NO_2^{(3)}$. *B.* Aus v-m-Xylidin (Spl. Bd. II, S. 309) und m-Nitrobenzaldehyd (S. 10) (B., *B.* **32**, 1010). — Würfelartige, gelbe Krystalle aus wenig Alkohol. Schmelzp.: 105°.

p-Nitrobenzylidenverbindung des 2-Brom-4-Amino-1,3-Xylols (vgl. Spl. Bd. II, S. 311) $C_{15}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_2Br^2(CH_3)_2^{1,3}.N^4:CH^1.C_6H_4(NO_2)^4$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 182—183° (Nölting, Braun, Thesmar, *B.* **34**, 2255).

p-Nitrobenzylidenverbindung des 5-Brom-4-Amino-1,3-Xylols (vgl. Spl. Bd. II, S. 311) $C_{15}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_2Br^5(CH_3)_2^{1,3}.N^4:CH^1.C_6H_4(NO_2)^4$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 130° (N., B., Th., *B.* **34**, 2256).

p-Nitrobenzylidenverbindung des 6-Brom-4-Amino-1,3-Xylols (vgl. Spl. Bd. II, S. 310) $C_{15}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_2Br^6(CH_3)_2^{1,3}.N^4:CH^1.C_6H_4(NO_2)^4$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 139° (N., B., Th., *B.* **34**, 2253).

Benzyliden-p-Xylidin *u. sein Nitroderivat s. Hptw. Bd. III, S. 30, Z. 22—26 v. o. S. 30, Z. 3 v. u. statt: „$C_{15}H_{14}N$" lies: „$C_{15}H_{15}N$".*

Benzyliden-α-Aminohydrinden $C_{16}H_{15}N = C_6H_5.CH:N.C_9H_9$. Durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 74—75° (Revis, Kipping, *Soc.* **71**, 251).

***Ac.-Benzylidentetrahydro-β-Naphtylamin** $C_{17}H_{17}N = C_6H_5.CH:N.C_{10}H_{11}$ (*S. 31*). a) Die im Hptw. Bd. III, S. 31, Z. 1 v. o. aufgeführte Verbindung ist die racemische Modification.

b) d-Modification (vgl. Spl. Bd. II, S. 328—329). Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 58—60°. $[\alpha]_D^{18,5}$: +27,6° (0,3657 g in 25 ccm Alkohol) (Pope, Harvey, *Soc.* **79**, 83).

***Benzylidennaphtylamin** $C_{17}H_{13}N = C_6H_5.CH:N.C_{10}H_7$ (*S. 31*). b) *β-Derivat (*S. 31*). **Verbindung** $C_{44}H_{40}O_6N_2 + 2H_2O = C_2H_5.O_2C.CH[CH(NH.C_{10}H_7)(C_6H_5)].C(OH)_2.C(OH)_2.CH[CH(NH.C_{10}H_7)(C_6H_5)].CO_2.C_2H_5$?. *B.* Aus Ketipinsäureester (Hptw. Bd. I, S. 816) und 2 Mol.-Gew. Benzyliden-β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung (Thomas-Mamert, Weil, *Bl.* [3] **23**, 435). — Fast weisse Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 125°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_{88}H_{78}O_{11}N_4$(?). *B.* Aus Ketipinsäureäthylester und 2 Mol.-Gew. Benzyliden-β-Naphtylamin bei Gegenwart einer Spur von Piperidin: $2(C_{44}H_{40}O_6N_2) - H_2O = C_{88}H_{78}O_{11}N_4$ (Th.-M., W., *Bl.* [3] **23**, 437). — Hellrothe Krystalle. Schmelzp.: 80°.

Benzaldehyd-β-Naphtylamin-Chlorhydrat $C_{17}H_{15}ON,HCl = C_6H_5.CH(OH).NH.C_{10}H_7,HCl$. *B.* Aus salzsaurem β-Naphtylamin und Benzaldehyd in conc., salzsaurer Lösung (Dimroth, Zöppritz, *B.* **35**, 989). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 162—163°. Im Exsiccator mehrere Tage beständig. An der Luft oder mit Wasser zersetzt es sich rascher. Liefert in Sodalösung bei 0° Benzyliden-β-Naphtylamin.

2,5-Dichlorbenzyliden-α-Naphtylamin $C_{17}H_{11}NCl_2 = C_6H_3Cl_2.CH:N.C_{10}H_7$. Gelbe Nadeln aus Benzol-Alkohol. Schmelzp.: 111—112°. Geruchlos. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol und Benzol (Gnehm, Schüle, *A.* **299**, 348).

Benzyliden-1-Chlor-2-Naphtylamin $C_{17}H_{12}NCl = C_6H_5.CH:N.C_{10}H_6Cl$. Gelbe Blättchen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 98—99° (Morgan, *Soc.* **77**, 1217).

Benzyliden-1-Brom-2-Naphtylamin $C_{17}H_{12}NBr = C_6H_5.CH:N.C_{10}H_6Br$. Gelbe Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 93—94° (M., *Soc.* **77**, 1215).

2,4-Dinitrobenzyliden-α-Naphtylamin $C_{17}H_{11}O_4N_3 = (NO_2)_2C_6H_3.CH:N.C_{10}H_7$. Schmelzp.: 202° (Cohn, Friedländer, *B.* **35**, 1267).

o-Nitrobenzyliden-1-Chlor-2-Naphtylamin $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl = NO_2.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_6Cl$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 142° (M., *Soc.* **77**, 1218). Giebt kein Hydrocyanid.

p-Nitrobenzyliden-1-Chlor-2-Naphtylamin $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl = NO_2.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_6Cl$. Goldgelbe Platten. Schmelzp.: 151° (M., *Soc.* **77**, 1218). Giebt kein Hydrocyanid.

o-Nitrobenzyliden-1-Brom-2-Naphtylamin $C_{17}H_{11}O_2N_2Br = NO_2.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_6Br$. Goldgelbe Nadeln (aus Benzol + Petroleumäther). Schmelzp.: 137—138° (M., *Soc.* **77**, 1218).

p-Nitrobenzyliden-1-Brom-2-Naphtylamin $C_{17}H_{11}O_2N_2Br = NO_2.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_6Br$. Schmelzp.: 154—155° (M., *Soc.* **77**, 1218).

Benzyliden-Aethyl-β-naphtylamin $C_{45}H_{42}O_2N_2 = C_6H_5.CH[O.CH(C_6H_5).N(C_2H_5).C_{10}H_7]_2$?. *B.* Aus Benzaldehyd und der gleichen Menge Aethyl-β-Naphtylamin in Eisessiglösung bei 24-stdg. Stehen (M., *Soc.* **77**, 1214). — Farblose Blättchen (aus Alkohol oder Essigester). Schmelzp.: 148°. Wird durch heisse, conc. Salzsäure in Benzaldehyd und Aethylnaphtylamin gespalten.

Benzyliden-9-Aminophenanthren $C_{21}H_{15}N = C_6H_5.CH:N.C_{14}H_9$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 108—109° (J. Schmidt, Strobel, *B.* **34**, 1467).

*Benzaldehyd und Aminophenole (*S. 32*). **Benzyliden-o-Aminophenoläthyläther, Benzyliden-o-Phenetidin** $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.O.C_2H_5$. Oel. Kp_{20}: 215—216° (Steinbrenk, *B.* **34**, 833, Anm.).

***Benzyliden-p-Aminophenolmethyläther, Benzyliden-p-Anisidin** $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.O.CH_3$ (*S. 32, Z. 12 v. o.*). *B.* Durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen p-Anisidin und Benzaldehyd (v. Miller, Plöchl, Scheitz, *B.* **31**, 2706). — Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 72°.

***Benzyliden-p-Aminophenoläthyläther, Benzyliden-p-Phenetidin** $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.O.C_2H_5$ (*S. 32, Z. 15 v. o.*). *B.* Durch Aethylirung von Benzyliden-p-Aminophenol (Hptw. Bd. III, S. 32) mit C_2H_5Br und Natronlauge bei 100° (Höchster Farbw., D.R.P. 69006; *Frdl.* **III**, 55). — Gelbliche Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 71°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether und Benzol.

2,5-Dichlorbenzyliden-p-Phenetidin $C_{15}H_{13}ONCl_2 = C_6H_3Cl_2.CH:N.C_6H_4.O.C_2H_5$. Blättchen. Schmelzp.: 59° (Gnehm, Bänziger, *B.* **29**, 876; *A.* **296**, 70).

p-Nitrobenzyliden-4-Aminonaphtol(1) $C_{17}H_{12}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_6.OH$. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd (S. 10) und 4-Aminonaphtol(1) (Möhlau, *B.* **31**, 2258). — Scharlachrothe, goldglänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 171°. In verdünntem Alkali mit kirschrother Farbe leicht löslich. NaOH färbt die alkoholische Lösung tief violett. Die bräunlich- bis gold-gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure entfärbt sich auf Zusatz von Wasser.

p-Nitrobenzyliden-2-Aminonaphtol(1) $C_{17}H_{12}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_6.OH$. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd (S. 10) und 2-Aminonaphtol(1) (M., *B.* **31**, 2259). — Rothorange, verfilzte Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 187°. Fast unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge. NaOH färbt die alkoholische Lösung blauviolett. Conc. Schwefelsäure löst mit bräunlichrother Farbe.

p-Nitrobenzyliden-1-Aminonaphtol(2) $C_{17}H_{12}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_6.OH$. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd (S. 10) und 1-Aminonaphtol(2) (M., *B.* **31**, 2258). — Goldglänzende, scharlachrothe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 174°. In kalter, verdünnter Natronlauge mit kirschrother Farbe löslich. NaOH färbt die alkoholische Lösung violett. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist dunkelorange.

p-Nitrobenzaldehydderivat des 2,4′-Diamino-5-Oxybiphenyls $C_{26}H_{18}O_5N_4 = NO_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_3(OH).C_6H_4.N:CH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus Diaminooxybiphenyl und p-Nitrobenzaldehyd (S. 10) in alkoholischer Lösung (Jacobson, Tigges, *A.* **303**, 346). — Orangerothes, flockiges Pulver. Schmelzp.: 218°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

*Benzaldehyd und Aminoalkohole (*S. 32*). **Benzylidenglucamin** $C_{13}H_{19}O_5N = C_6H_5.CH:N.CH_2.(CH.OH)_4.CH_2.OH$. Nadeln. Schmelzp.: 162—163°. Ziemlich löslich in Alkohol (Roux, *C. r.* **134**, 292).

Benzyliden-Isodiphenyloxäthylamin $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5).N:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von Glykocoll mit Benzaldehyd in verdünnter, alkoholisch-alkalischer Lösung bei etwa 50° (Erlenmeyer jun., *A.* **307**, 121; vgl. auch *B.* **28**, 1866). Desgleichen auch aus anderen α-Aminosäuren in Gegenwart von alkoholischer Natronlauge und Benzaldehyd (E., *B.* **30**, 2896). Beim Kochen von Benzaldehyd mit Isodiphenyloxäthylamin und Alkohol (E., *B.* **28**, 1868). — Nadeln (aus Alkohol), monoklin (Bruhns). Schmelzp.: 134°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn, ziemlich in heissem Alkohol, leicht in Aceton. Ist gegen Alkalien auch in der Hitze beständig, durch Mineralsäuren wird es langsam in der Kälte, schneller beim Erhitzen, in Benzaldehyd und Isodiphenyloxyäthylamin gespalten.

Acetylverbindung $C_{23}H_{21}O_2N = C_{21}H_{18}NO.CO.CH_3$. *B.* Aus der Benzylidenverbindung und Acetanhydrid (E. jun., *A.* **307**, 124). — Zusammengewachsene Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 117°. Wird bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure unter Abspaltung von Benzaldehyd zersetzt.

*Benzaldehyd und Aminosäuren (*S. 32—33*). **2-Benzalamino-3-Anilino-Propanol(2)-säure(1)** $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CH_2.C(OH)(CO_2H).N:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Methylenanilin mit Benzaldehyd und alkoholischer KCN-Lösung, neben einer Benzalverbindung des Anilinoacetamids (S. 26) (v. Miller, Plöchl, Luppe, *B.* **31**, 2709). Durch Verseifen ihres Nitrils mit alkoholischer Kalilauge (v. M., Pl., L.). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 239° unter Aufschäumen. Beim Kochen mit 20%iger Salzsäure entstehen Anilinoessigsäure, Benzaldehyd und NH_3.

Nitril $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_5.NH.CH_2.C(OH)(CN).N:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Benzaldehyd und KCN auf Anilinoacetonitril (v. M., Pl., L., *B.* **31**, 2710). — Mikroskopische Kryställchen aus Alkohol-Eisessig. Schmelzp.: 253°.

2-Benzalamino-3-p-Toluidino-Propanol(2)-säure(1) $C_{17}H_{18}O_3N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.C(OH)(CO_2H).N:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von Methylen-p-Toluidin mit Benzaldehyd und KCN, neben der Benzalverbindung des p-Toluidinoacetamids (S. 26) (v. M., Pl., Sieber, *B.* **31**, 2711). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 228°.

2-Benzalamino-3-Anilino-Butanol(2)-säure(1) $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CH(CH_3).C(OH)(CO_2H).N:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von Aethylidenanilin mit Benzaldehyd und KCN (v. M., Pl., Hamburger, *B.* **31**, 2716). Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge oder KCN auf α-Anilinopropionitril und Benzaldehyd, neben der Benzalverbindung des α-Anilinopropionamids (S. 26) (v. M., Pl., H.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 220°.

Benzaldehydderivate der m-Aminobenzoësäure *s. auch Hptw. Bd. III, S. 13.*

α-Benzalamino-Phenylessigsäurenitril $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5.CH(CN).N:CH.C_6H_5$ *s. Benzoylazotid, Hptw. Bd. III, S. 36 u. Spl. Bd. III, S. 28.*

3-Benzalamino-Salicylsäure $C_{14}H_{11}O_3N = (C_6H_5.CH:N)^3C_6H_3(OH)^2(CO_2H)^1$. *B.* Aus salzsaurer o-Aminosalicylsäure beim Schütteln mit Benzaldehyd und Alkohol (Zahn, *J. pr.* [2] **61**, 543). — Gelbes Krystallmehl aus Alkohol. Schmilzt über 300°. In Wasser unlöslich, in Aether sehr wenig löslich. — $NH_4.C_{14}H_{10}O_3N$. Gelbe Krystalle aus Alkohol.

5-Nitrobenzalamino-Salicylsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N.C_6H_4.CH:N.C_6H_3(OH).CO_2H$. a) ***o-Nitroverbindung.*** *B.* Aus o-Nitrobenzaldehyd (S. 9) und salzsaurer 5-Aminosalicylsäure in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (Möhlau, *B.* **31**, 2260). — Citronengelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 221° (unter Zersetzung). Lösung in conc. Schwefelsäure hellcitronengelb, in Soda gelb, in Natronlauge orangegelb.

b) ***m-Nitroverbindung.*** *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd (S. 10) und salzsaurer 5-Aminosalicylsäure in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (M., *B.* **31**, 2260). — Hellgelbe Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 252° (unter Zersetzung). Lösung in conc. Schwefelsäure und Soda hellgelb, in Natronlauge goldgelb.

c) ***p-Nitroverbindung.*** *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd (S. 10) und salzsaurer 5-Aminosalicylsäure in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (M., *B.* **31**, 2260). — Goldgelbe Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 217—218° unter Zersetzung. Lösung in conc. Schwefelsäure citronengelb, in Soda gelb, in Natronlauge orangegelb.

2-Benzalamino-3-Methylamino-3-Phenyl-Propanol(2)-säure(1) $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5.CH(NH.CH_3).C(OH)(CO_2H).N:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von Benzylidenmethylamin (S. 20) mit Benzaldehyd und KCN (v. Miller, Plöchl, Kollegorsky, *B.* **31**, 2717). Durch Einwirkung von wässerig-alkoholischer Kalilauge oder KCN auf Methylaminophenylacetonitril und Benzaldehyd, neben der Benzalverbindung des Methylaminophenylacetamids (v. M., Pl., K.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 179° (unter Zersetzung).

2-Benzalamino-3-Anilino-3-Phenyl-Propanol(2)-säure(1) $C_{22}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5)C(OH)(CO_2H).N:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Benzylidenanilin (S. 20) bei Gegenwart der äquimolekularen Menge Benzaldehyd mit verdünnter, alkoholischer KCN-Lösung, neben anderen Producten (v. M., Pl., Bruhn, *B.* **31**, 2700). Durch Verseifen ihres Nitrils (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (v. M., Pl., B.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 194°. Liefert beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Benzaldehyd, Phenylanilinoessigsäure und NH_3, beim Schmelzen mit Phenylhydrazin Benzylidenphenylhydrazon.

Nitril $C_{22}H_{19}ON_3 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).C(OH)(CN).N:CH.C_6H_5$. *B.* Durch eintägiges Stehenlassen von Phenylanilinoacetonitril mit Benzaldehyd und alkoholischer

KCN-Lösung (v. M., Pl., Br., *B.* 31, 2701). - Sehr wenig lösliche Krystallmasse. Schmilzt bei 259° unter Entwickelung von HCN.

2-Benzalamino-3-p-Anisidino-3-Phenyl-Propanol(2)-säure(1) $C_{23}H_{22}O_4N_2$ = $C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.OCH_3).C(OH)(CO_2H).N:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Benzyliden-p-Anisidin (S. 24) mit wässerig-alkoholischer KCN-Lösung, neben anderen Producten (v. M., Pl., Scheitz, *B.* 31, 2707). Durch Condensation von Benzyliden-p-Anisidin mit Benzaldehyd und KCN oder durch Kochen des Nitrils (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (v. M., Pl., Sch.). — Nadeln aus Weingeist, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Schmilzt bei 198° unter Aufbrausen.

Nitril $C_{23}H_{21}O_2N_3$ = $C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.OCH_3).C(OH)(CN).N:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von p-Anisidinophenylacetonitril mit Benzaldehyd und KCN in Alkohol (v. M., Pl., Sch., *B.* 31, 2708). — Krystalle. Schmilzt bei 233° unter Entwickelung von HCN.

2-Benzalamino-3-p-Toluidino-3-Phenyl-Propanol(2)-säure(1) $C_{23}H_{22}O_3N_2$ = $C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.CH_3).C(OH)(CO_2H).N:CH.C_6H_5$. *B.* Entsteht neben den beiden Benzalverbindungen des p-Toluidinophenylacetamids (S. 28) beim Kochen von Benzyliden-p-Toluidin (S. 22) mit KCN + Alkohol (v. M., Pl., *B.* 29, 1735). Siehe auch unten das Nitril. — Prismen aus heissem Alkohol. Schmilzt bei 213° unter CO_2-Entwickelung. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Anhydrid. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 100° in NH_3, Benzaldehyd und Phenyl-p-Toluidoessigsäure.

Anhydrid $C_{23}H_{20}O_2N_2$. *B.* Bei 15 Minuten langem Kochen von 10 g der Säure $C_{23}H_{22}O_3N_2$ (s. o.) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (v. M., Pl., *B.* 29, 1740). — Nadeln aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 215°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Nitril $C_{23}H_{21}ON_3$ = $C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.CH_3).C(OH)(CN).N:CH.C_6H_5$. *B.* Bei 5-stdg. Stehen von 11 g Phenyltoluidoessigsäurenitril und 6 g Benzaldehyd, gelöst in 100 g Alkohol, mit 5 g KCN, gelöst in 12 g Wasser (v. M., Pl., *B.* 29, 1738). Entsteht auch neben hochschmelzendem Benzal-p-Toluidinophenylacetamid (S. 28) bei 10-tägigem Stehen von 100 g Benzyliden-p-Toluidin (S. 22) und 54 g Benzaldehyd, gelöst in 1 L. Alkohol, mit 27 g KCN, gelöst in 94 g Wasser (v. M., Pl.). — Körner. Schmelzp.: 262° (unter Zersetzung). Unlöslich in Alkohol u. s. w.

2-Benzalamino-3-Phenyl-Propanol(3)-säure(1) $C_6H_5.CH(OH).CH(CO_2H).N:CH.C_6H_5$ und **Acetylderivat** *s. α-Benzalaminophenylmilchsäure, Hptw. Bd. II, S. 1576.*

*Benzaldehyd und Säureamide (*S. 33*). **Benzalverbindungen des Anilinoacetamids** $C_{15}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5.NH.CH_2.CO.N:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Anhydroformaldehydanilin (Spl. Bd. II, S. 223) mit Benzaldehyd und alkoholischer KCN-Lösung oder durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Anilinoessigsäurenitril (Spl. Bd. II, S. 428) und Benzaldehyd (v. Miller, Plöchl, Luppe, *B.* 31, 2708). — Tritt in zwei (stereoisomeren?) Formen auf: Krystalle (aus Alkohol oder Benzol) vom Schmelzpunkt: 219°; Tafeln (aus Aether) vom Schmelzp.: 169°. Die niedrigschmelzende Form geht durch mehrstündiges Erhitzen mit Alkohol auf 170°, sowie durch kurzes Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder KCN-Lösung in die hochschmelzende über. Die Verbindung vom Schmelzp.: 219° lässt sich in die vom Schmelzp.: 169° umwandeln, indem man sie zunächst in die Acetylverbindung (Blättchen; Schmelzp.: 137°) überführt und aus letzterer dann die $CH_3.CO$-Gruppe abspaltet. Beim Kochen mit 20%iger Salzsäure geben beide Isomere Anilinoessigsäure (Spl. Bd. II, S. 225), Benzaldehyd und NH_3.

Benzalverbindung des p-Toluidinoacetamids $C_{16}H_{16}ON_2$ = $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CO.N:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von Anhydroformaldehyd-p-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 283) mit Benzaldehyd und KCN, neben p-Toluidoessigsäureamid (Spl. Bd. II, S. 282) und 2-Benzalamino-3-p-Toluidino-Propanol(2)-säure(1) (S. 25) (v. M., Pl., Sieber, *B.* 31, 2711). Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf p-Toluidoessigsäurenitril (Spl. Bd. II, S. 282) und Benzaldehyd, neben p-Toluidoacetamid (v. M., P., S.). — Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 245°. Beim Kochen mit 20%iger Salzsäure entstehen Benzaldehyd, p-Toluidoessigsäure (Spl. Bd. II, S. 282) und Salmiak.

Benzalverbindung des α-Anilinopropionamids $C_{16}H_{16}ON_2$ = $C_6H_5.NH.CH(CH_3).CO.N:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge oder KCN auf Anilinopropionitril (Spl. Bd. II, S. 227) und Benzaldehyd, neben 2-Benzalamino-3-Anilino-Butanol(2)-säure(1) (S. 25) (v. M., Pl., Hamburger, *B.* 31, 2716). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 203°.

***Benzylidendiurethan** $C_{13}H_{18}O_4N_2$ = $C_6H_5.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 33*). *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 5 g Benzaldehydcyanhydrin (Spl. Bd. II, S. 924) mit Urethan (Spl. Bd. I, S. 710) auf 100° (Lehmann, *B.* 34, 370). Bei der {Darstellung nach Bischoff (*B.* 7,

634)} kann auch Natriumäthylat statt Salzsäure benutzt werden (HANTZSCH, *B.* **27**, 1250). — Schmelzp.: 178—179° (corr.) (L.).

Benzalbismethylharnstoff $C_{11}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5.CH(NH.CO.NH.CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von wenig conc. Salzsäure in die Lösung von Methylharnstoff (Spl. Bd. I, S. 728) und Benzaldehyd in Alkohol (SCHIFF, *A.* **291**, 370). — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 187—188°. Zerfällt beim Erhitzen auf 250° in Methylbenzalbiuret (s. u.), Methylamin (Spl. Bd. I, S. 596), Ammoniak, Benzaldehyd u. a.

* **Benzylidenbiuret, Benzalbiuret** $C_9H_9O_2N_3 = C_6H_5.CH<^{NH.CO}_{NH.CO}>NH$ (*S. 34*). *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Benzaldehyd mit 1 Thl. Harnstoff (Spl. Bd. I, S. 725) bis gegen 220—230° (SCH., *A.* **291**, 369). — Schmelzp.: 272—273°.

Methylbenzalbiuret $C_{10}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5.CH<^{NH.CO}_{NH.CO}>N.CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Benzalbiuret (s. o.) mit CH_3J und methylalkoholischer Kalilauge (SCH., *A.* **291**, 369). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Benzalbismethylharnstoff (s. o.) bis auf 250° (SCH.). — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 238°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Aethylbenzalbiuret $C_{11}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.CH<^{NH.CO}_{NH.CO}>N.C_2H_5$. Schmelzp.: 250° (SCH.).

S. 34, Z. 15 v. u. statt: **„Dacetylderivat“** *lies:* **„Diacetylderivat“.**

S. 35, Z. 6 v. o. statt: „Benzylmercaptal“ lies: „Benzylmercaptan und conc. Salzsäure“.

Alkylderivate des β-Benzylidenthiohydantoïns $C_6H_5.CH:C.S.C:NH$ / $CO.NH$ *s. Spl. Bd. II, S. 953—954.*

Benzaldehyd, Rubeanwasserstoff und Amine. **Verbindung** $C_{24}H_{34}N_4S_2 = (C_2H_5)_2N.CH(C_6H_5).N:C(SH).C(SH):N.CH(C_6H_5).N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Benzaldehyd, Diäthylamin und Rubeanwasserstoff (WALLACH, *C.* **1899** II, 1025). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 165°.

Verbindung $C_{36}H_{58}N_4S_2 = (C_5H_{11})_2N.CH(C_6H_5).N:C(SH).C(SH):N.CH(C_6H_5).N(C_5H_{11})_2$. *B.* Aus Benzaldehyd, Diamylamin und Rubeanwasserstoff (W., *C.* **1899** II, 1025). — Schmelzp.: 160°.

Verbindung $C_{30}H_{30}N_4S_2 = (C_6H_5)(CH_3)N.CH(C_6H_5)N:C(SH).C(SH):N.CH(C_6H_5)N(CH_3)(C_6H_5)$. *B.* Aus Benzaldehyd, Methylanilin und Rubeanwasserstoff (W., *C.* **1899** II, 1025). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 154°.

Benzylidenderivat des Isataminobenzamids $\left(NH<^{C_6H_4}_{CO}>C:N.C_6H_4.CO.NH\right)_2CH.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd II, S. 1605, Z. 10 v. o.*

Benzalverbindung des Methylamino-Phenylacetamids $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5.CH(NH.CH_3).CO.N:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von Benzylidenmethylamin (S. 20) mit Benzaldehyd und KCN, neben 2-Benzalamino-3-Methylamino-3-Phenylpropanol(2)-säure(1) (S. 25) (v. MILLER, PLÖCHL, KOLLEGORSKY, *B.* **31**, 2717) Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge oder KCN auf Methylamino-Phenylacetonitril und Benzaldehyd (v. M., PL., K.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 152°. Durch Kochen mit 20%iger Salzsäure entstehen Phenylsarkosin, Benzaldehyd und NH_3.

Benzalverbindung des Anilinophenylacetamids $C_{21}H_{18}ON_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5)CO.N:CH.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben anderen Producten, in zwei stereoisomeren Formen beim Kochen von Benzylidenanilin (S. 20) in Gegenwart der äquimolekularen Menge Benzaldehyd mit verdünnter, alkoholischer KCN-Lösung oder durch Condensation von Anilino-Phenylacetonitril mit Benzaldehyd in siedender, alkoholischer Kalilauge (v. M., PL., BRUHN, *B.* **31**, 2700).

Hochschmelzende Modification. Mikroskopische Nädelchen aus Amylalkohol oder Nitrobenzol. Schmelzp.: 249°. Sehr wenig löslich.

Niedrigschmelzende Modification. Gelbliche Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 208°.

Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wandeln sich die Stereomeren theilweise in einander um; ferner geht die Verbindung vom Schmelzp. 208° in die höher schmelzende durch längeres Kochen mit Eisessig über, während die Verbindung vom Schmelzpunkt 249° durch längeres Erhitzen auf ihren Schmelzp. in die tiefer schmelzende überzuführen ist. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entstehen Benzaldehyd, NH_3 und Anilino-Phenylessigsäure.

Benzalverbindungen des p-Anisidinophenylacetamids $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.O.CH_3).CO.N:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzyliden-p-Anisidin (S. 24) mit wässerig-alkoholischer KCN-Lösung, am besten bei Gegenwart der molekularen Menge Benzaldehyd, neben anderen Producten, oder durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf molekulare Mengen p-Anisidino-Phenylacetonitril und Benzaldehyd (v. M., Pl., Scheitz, *B.* **31**, 2707). — Nadeln aus Methylalkohol vom Schmelzp.: 193° bezw. Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp.: 222°. Beim Kochen mit Salzsäure spalten sich beide Formen in Benzaldehyd, Phenyl-p-Anisidoessigsäure und NH_3.

Benzalverbindung des p-Toluidinophenylacetamids $C_{22}H_{20}ON_2 = C_6H_5.CH(NH.C_7H_7)CO.N:CH.C_6H_5$.. a) Niedrigschmelzende Modification. *B.* Entsteht neben der hochschmelzenden Modification (s. u.) und 2-Benzalamino-3-p-Toluidino-3Phenyl-Propanol(2)-säure(1) (S. 26) bei 30-stdg. Kochen von 100 g Benzyliden-p-Toluidin gelöst in 1 L. Alkohol, mit 50 g KCN (v. M., Pl., *B.* **29**, 1734). Man giesst das Product in viel Wasser, wäscht den nach einiger Zeit abfiltrirten Niederschlag mit Aether-Alkohol und kocht ihn mit Benzol aus, wobei die niedrigschmelzende Modification gelöst wird. — Entsteht auch aus der hochschmelzenden Modification bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge (v. M., Pl.). — Entsteht neben der hochschmelzenden Modification bei $1^1/_2$-stdg. Kochen von 11 g p-Toluido-Phenylessigsäurenitril mit 5 g Benzaldehyd und 2 g KOH, gelöst in 100 g Alkohol von 80% (v. M., Pl.). — Monokline Prismen aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 197°. Leicht löslich in heissem Benzol, Chloroform und alkoholischer Kalilauge, unlöslich in Aether. Geht beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, wie auch beim Erhitzen für sich auf 210° oder mit alkoholischem Ammoniak auf 120° in die hochschmelzende Modification über. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure von 20% in NH_3, Benzaldehyd und Toluido-Phenylessigsäure.

b) Hochschmelzende Modification. *B.* Siehe oben die niedrigschmelzende Modification (v. M., P.). Entsteht auch neben dem Nitril der 2-Benzalamino-3-p-Toluidino-3-Phenyl-Propanol(2)-säure(1) (S. 26) bei 10-tägigem Stehen von 100 g Benzyliden-p-Toluidin und 54 g Benzaldehyd, gelöst in 1 L. Alkohol mit 27 g KCN, gelöst in 94 g Wasser (v. M., P.). Beim Stehen von Toluido-Phenylessigsäurenitril, gelöst in Alkohol, mit Benzaldehyd und alkoholischer Kalilauge (v. M., P.). — Nädelchen aus Fuselöl. Schmelzp.: 261°. Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Eisessig, heissem Anilin und Fuselöl, leicht in kochendem Nitrobenzol. Giebt mit Brom eine sehr unbeständige Verbindung. Schwer löslich in alkoholischer Kalilauge. Geht beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder mit KCN + Alkohol theilweise in die niedrigschmelzende Modification über. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure von 20% auf 120° in Benzaldehyd, NH_3 und Toluido-Phenylessigsäure.

Benzalverbindung des p-Methoxymandelsäureamids $C_{16}H_{15}O_3N = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO.N:CH.C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Methoxymandelsäureamid und β-Phenyl-μ-Methoxyphenyloxazol aus Anisaldehydhydrocyanid, Benzaldehyd und HCl-Gas + absolutem Aether (Minovici, *B.* **29**, 2100). — Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Wasser und Aether.

*Benzaldehyd, Blausäure und Ammoniak (*S. 36—37*). ***Benzoylazotid, Hydrocyanbenzid, α-Benzalamino-Phenylessigsäurenitril** $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5.CH:N.CH(C_6H_5).CN$ (*S. 36—37*). *B.* Durch Einleiten der Dämpfe von Cyanammonium — entwickelt durch Erhitzen von Kaliumferrocyanid mit Salmiak — in ein Gemisch von Alkohol und Benzaldehyd (Snape, Brooke, *Soc.* **71**, 529). — Erweicht bei 198° und ist bei 202° geschmolzen. Beim Erhitzen auf 215° entstehen Tetraphenylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 1095), Lophin (S. 19) und Isoamarin (S. 19) (Sn., Br., *Soc.* **75**, 208).

***Amaron** (*S. 37, Z. 19 v. o.*). *Die Verbindung ist hier zu streichen. Vgl. Tetraphenylpyrazin, Hptw. Bd. IV, S. 1095.*

*Benzaldehyd und Aminoaldehyde (*S. 37*). **β-Benzalamino-Propionaldehyddiäthylacetal** $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5.CH:N.CH_2.CH_2.CH(O\,C_2H_5)_2$. *B.* Durch Zufügen von 7,5 g Benzaldehyd zu 10 g β-Aminopropionaldehyddiäthylacetal (Wohl, Wohlberg, *B.* **34**, 1922). — Schwach aromatisch riechendes Oel. Kp_{11}: 157°. D^{17}: 0,9878. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich.

*Hydrazinderivate des Benzaldehyds (*S. 38—41*). **Benzalhydrazin** $C_6H_5.CH:N.NH_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 849 u. Spl. dazu.*

Nitrobenzalhydrazin $C_7H_7O_2N_3 = NO_2.C_6H_4.CH:N.NH_2$. a) ***o-Nitroderivat.*** *B.* Durch Zufügen einer conc., alkoholischen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd (S. 9) zu überschüssigem Hydrazinhydrat (Curtius, Lublin, *B.* **33**, 2463). — Hellgelbe Prismen aus wenig Alkohol. Schmelzp.: 76°. Sehr leicht löslich. Geht durch Kochen mit verdünntem

Alkohol in o,o'-Dinitrobenzalazin (s. u.) über. HgO färbt die Benzollösung intensiv roth unter Bildung von Bis-o-nitrobenzaltetrazon $NO_2.C_6H_4.CH:N.N:N.N:CH.C_6H_4.NO_2$, einer rothbraunen, klebrigen Masse, die beim Auflösen in Benzol unter Gasentwickelung in o,o'-Dinitrobenzalazin übergeht.

b) ***m-Nitroderivat.*** *B.* Durch Zufügen einer alkoholischen m-Nitrobenzaldehydlösung (S. 10) zu einem bedeutenden Ueberschuss von Hydrazinhydrat (C., L., *B.* **33**, 2462). — Hellgelbe Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 107°. Ziemlich leicht löslich. Wird auf Zusatz von Säuren zur alkoholischen Lösung leicht in m,m'-Dinitrobenzalazin (s. u.) und Hydrazin gespalten. HgO färbt die Benzollösung intensiv roth unter Bildung des leicht zersetzlichen Bis-m-nitrobenzaltetrazons, das sich beim Lösen in Eisessig oder Benzol unter lebhafter Stickstoffentwickelung in m,m'-Dinitrobenzalazin umwandelt.

c) ***p-Nitroderivat.*** *B.* Durch Zufügen einer alkoholischen p-Nitrobenzaldehydlösung (S. 10) zu überschüssigem Hydrazinhydrat (C., L., *B.* **33**, 2464). — Orangegelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 134°. Beim Zufügen von Säuren zur alkoholischen Lösung tritt Spaltung in p,p'-Dinitrobenzalazin (s. u.) und Hydrazinsalz ein. HgO wirkt analog wie auf die o-Verbindung.

***Benzalazin** $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5$ (*S. 38*). *B.* Aus Diphenyldihydrotriazol beim längeren Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 100—150°, neben Benzaldehyd und Benzoësäure (Pinner, *B.* **30**, 1877; *A.* **297**, 269). Bei der Oxydation von Benzylhydrazin mit $FeCl_3$ (Wohl, Oesterlin, *B.* **33**, 2740). Bei längerer Einwirkung von Alkali auf Benzhydrazid bezw. Benzalbenzoylhydrazin (S. 31) (Curtius, *B.* **33**, 2560). Aus Benzalsemicarbazid (S. 31) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (Kipping, *P. Ch. S.* Nr. 220), sowie bei längerem Kochen mit Wasser (Young, Witham, *P. Ch. S.* Nr. 221). — Wird von Zinkstaub in Alkohol-Eisessig zu Dibenzylamin reducirt (C., Franzen, *B.* **34**, 557). Liefert bei der Reduction in siedendem Alkohol mit wenig Natriumamalgam das Benzalbenzylhydrazon, mit einem Ueberschuss entsteht Dibenzylhydrazin (C., *J. pr.* [2] **62**, 90; W., O., *B.* **33**, 2738). Addirt in Aether 1 Mol.-Gew. Salzsäure, in Chloroform bezw. CCl_4-Lösung 4 At.-Gew. Brom. Chlor in Chloroform liefert Nadeln vom Schmelzpunkt: 57°. Jod wird beim Schmelzen addirt zu einer Verbindung vom Schmelzp.: 150° (stahlblaue Nadeln aus Alkohol) (C., Quedenfeldt, *J. pr.* [2] **58**, 385). Durch Einwirkung von Benzoylchlorid bei Gegenwart von wenig Wasser entsteht Benzalbenzoylhydrazin (Minunni-Carta-Satta, *G.* **29** II, 379). — $C_{14}H_{12}N_2.HCl$. Gelbliche Flocken. Schmelzp.: 150° (C., Q.).

***Benzalazin-Tetrabromid** $C_{14}H_{12}N_2Br_4 = C_6H_5.CHBr.NBr.NBr.CHBr.C_6H_5$ (*S. 38, Z. 13 v. u.*). *Darst.* Durch Einwirkung von Brom auf Benzalazin (s. o.) in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung (D., Q., *J. pr.* [2] **58**, 385). — Zersetzt sich an feuchter Luft. Spaltet, in der Kälte mit Alkohol behandelt, den grössten Theil des Stickstoffs ab unter Bildung von C_2H_5Br und einer Verbindung vom Kp_{15}: 150° ($C_6H_5.CHBr.O.C_2H_5$?).

Verbindung $(C_{17}H_{13}N_3)_2$. *B.* Neben dem Tetrabromid (s. o.) bei der Einwirkung von Brom auf Benzalazin in Chloroform (C., Qu., *J. pr.* [2] **58**, 386). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 207°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in Nitrobenzol und Eisessig.

o,o'-Dichlorbenzalazin $C_{14}H_{10}N_2Cl_2 = Cl.C_6H_4.CH:N.N.CH:C_6H_4Cl$. Gelbe Nädelchen (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 143,5° (C., Pauli, *B.* **34**, 849). Wird von Natriumamalgam zum symmetrischen Bis-o-chlorbenzylhydrazin reducirt.

Nitrobenzalazin $C_{14}H_{11}O_2N_3 = NO_2.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_5$. a) ***o-Verbindung.*** *B.* Aus o-Nitrobenzalhydrazin (S. 28) und Benzaldehyd in Alkohol (C., Lublin, *B.* **33**, 2464). — Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Alkohol.

b) ***m-Verbindung.*** Hellgelbe, rechteckige Täfelchen aus Chloroform. Schmelzp.: 125°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser (C., L., *B.* **33**, 2462).

c) ***p-Verbindung.*** Blassgelbe Nädelchen aus Chloroform. Schmelzp.: 256° (C., L., *B.* **33**, 2465).

Dinitrobenzalazin** $C_{14}H_{10}O_4N_4 = NO_2.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.NO_2$ (*S. 38*). a) ****o,o'-Dinitroverbindung (*S. 38, Z. 9 v. u.*). *B.* Aus o-Nitrobenzalhydrazin (S. 28) durch Kochen mit verdünntem Alkohol oder Einwirkung von Säuren oder beim Lösen von Bis-o-nitrobenzaltetrazon (s. o.) in Benzol (C., L., *B.* **33**, 2463). — Schmelzp.: 182°.

b) ***m,m'-Dinitroverbindung.*** *B.* Analog der o-Verbindung (C., L., *B.* **33**, 2462). Beim Versetzen einer verdünnten, wässerigen Lösung von Hydrazinsulfat mit m-Nitrobenzaldehyd (S. 10) (Minunni, Carta-Satta, *G.* **29** II, 476). — Gelbliche Nädelchen aus Amylalkohol. Schmelzp.: 194° (C., L.); 194—195,5° (M., C.-S.). Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol, leichter in Eisessig. Reagirt nicht mit Benzoylchlorid.

c) ***p,p'-Dinitroverbindung.*** Analog der o- und m-Verbindung (C., L., *B.* **33**, 2465; M., C.-S., *G.* **29** II, 477). — Gelbliche Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 296° (C., L.). Unlöslich in Alkohol und Aether. Reagirt nicht mit Benzoylchlorid.

2,4,2',4'-Tetranitrobenzalazin $C_{14}H_8O_8N_6 = C_6H_3(NO_2)_2.CH:N.N:CH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2,4-Dinitrobenzaldehyd (S. 10) und Hydrazinsulfat bei Gegenwart von wässerigem Natriumacetat (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 1233). — Goldgelbe Nadeln (bei raschem Abkühlen) aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 246°. Unlöslich in Alkohol. Wird durch Kochen mit gleichen Theilen Eisessig und conc. Salzsäure gespalten.

Diaminobenzalazin $C_{14}H_{14}N_4 = NH_2.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.NH_2$. a) ***o,o'-Diaminoverbindung.*** *B.* Durch Erwärmen von Benzisothiazol mit Hydrazinhydrat (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2186). Aus o-Aminobenzaldehyd (S. 12) und Hydrazinhydrat in wässeriger Lösung (G., L.). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmilzt bei 244—245° unter langsamer Gasentwickelung. — $C_{14}H_{14}N_2.HCl$. Nädelchen. Wird von Wasser zerlegt.

b) ***p,p'-Diaminoverbindung.*** *B.* Bei längerem Kochen von 10 g p-Aminobenzaldehyd (S. 12) mit 14 g Hydrazinsulfat, gelöst in Wasser (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 113). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 245°. Unlöslich in Wasser.

Benzalmethylhydrazin $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CH_3$. *B.* Aus molekularen Mengen Benzaldehyd und Methylhydrazin in wässeriger Lösung (HARRIES, HAGA, *B.* **31**, 62). — Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 179°.

Tribenzal-Bis-monomethylhydrazin $C_{23}H_{24}N_4 = C_6H_5.CH[N(CH_3).N:CH.C_6H_5]_2$. *B.* Beim Schütteln von in Wasser gelöstem Methylhydrazin mit überschüssigem Benzaldehyd (H., H., *B.* **31**, 62). — Weisse Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 109°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung nicht. Spaltet leicht Benzaldehyd ab.

***Benzalaminoguanidin** $C_8H_{10}N_4 = C_6H_5.CH:N.NH.C(:NH).NH_2$ (*S. 38—39*). Condensation mit Acetessigester: THIELE, BIHAN, *A.* **302**, 307. Condensirt sich in alkoholischer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid zu Guanazylbenzol (WEDEKIND, *B.* **30**, 444).

Diacetylderivat $C_{12}H_{14}O_2N_4 = C_8H_8N_4(C_2H_3O)_2$. *B.* Durch Kochen des Benzalaminoguanidins mit überschüssigem Acetanhydrid (TH., B., *A.* **302**, 307). — Weisse, krystallinische Warzen. Schmelzp.: 158—159°.

Nitrobenzalaminoguanidin $C_8H_9O_2N_5 = NO_2.C_6H_4.CH:N.NH.C(:NH).NH_2$. a) ***o-Verbindung.*** Orangegelbe Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzpunkt: 185° (TH., B., *A.* **302**, 304). — $C_8H_9O_2N_5.HNO_3$. Schwach gelbliche Nädelchen. Schmelzp.: 251° (Zersetzung). Fast unlöslich in Alkohol.

b) ***m-Verbindung.*** Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 210° (Zersetzung). Löslich in heissem Wasser und Alkohol (TH., B., *A.* **302**, 305). — $C_8H_9O_2N_5.HNO_3$. Kleine Körner. Schmelzp.: 247°. Leicht löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

c) ***p-Verbindung.*** *B.* Neben wenig o-Verbindung bei der Nitrirung von Benzalaminoguanidin (s. o.) (TH., B., *A.* **302**, 306). Aus p-Nitrobenzaldehyd (S. 10) und Aminoguanidinnitrat (W., *B.* **30**, 448; TH., B., *A.* **302**, 305). — Dunkelrothe Blätter oder Tafeln mit $1H_2O$. Schmelzp.: 198° (TH., B.); 206° (W.). Ziemlich schwer löslich in heissem Wasser. Lösung in conc. Schwefelsäure hellgelb, beim Erwärmen orangeroth. — $C_8H_9O_2N_5.HNO_3$. Weisse Nädelchen. Schmelzp.: 241° (Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser.

Dinitrobenzalaminoguanidin $C_8H_8O_4N_6 = C_8H_8N_4(NO_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen auf 35—70° von Nitrobenzalaminoguanidin (s. o.) mit conc. Salpetersäure (W., *B.* **31**, 479). — Gelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 248—249°.

Benzalhydrazinsulfonsäure $C_7H_8O_3N_2S = C_6H_5.CH:N.NH.SO_3H$. *B.* Durch Schütteln wässeriger Hydrazinsulfonsäurelösung mit Benzaldehyd in geringer Menge (STOLLÉ, *B.* **32**, 799). — $K.C_7H_7O_3N_2S$. Blättchen aus Alkohol. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Spaltet sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Benzaldehyd, Hydrazin und Schwefelsäure. — $Ba_2.C_{14}H_{14}O_7N_4S_2$. Rosafarbenes Pulver. Reagirt stark alkalisch.

***Benzalbenzolsulfonsäurehydrazid** $C_{13}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5.SO_2.NH.N:CH.C_6H_5$ (*S. 39, Z. 10 v. o.*). *B.* Auf Zusatz von Benzaldehyd zur verdünnten, alkoholischen Lösung von Benzolsulfonhydrazid (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 172). — Aus Alkohol farblose Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in siedendem Wasser. Schmelzp.: 110—112°.

Benzal-β-Naphtalinsulfonhydrazid $C_{17}H_{14}O_2N_2S = C_{10}H_7.SO_2.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Durchschütteln einer wässerigen Lösung von β-Napthalinsulfonhydrazid mit Benzaldehyd (C., L., *J. pr.* [2] **58**, 183). — Farblose Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. Schmelzp.: 150—152°.

Benzalpropionylhydrazin $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CO.C_2H_5$. *B.* Aus Propionylhydrazid und Benzaldehyd beim Schütteln mit Wasser (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] **64**, 405). — Anisotrope Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Alkohol.

Benzalisovalerianylhydrazin $C_{12}H_{16}ON_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. Anisotrope Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 95°. Unlöslich in Wasser (C., H., *J. pr.* [2] **64**, 413).

Benzalpalmitylhydrazin $C_{23}H_{38}ON_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CO.C_{15}H_{31}$. Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 78°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether (C., DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] **64**, 425).

***Benzalbenzoylhydrazin** $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CO.C_6H_5$ (*S. 39*). *B.* Aus Benzalazin (S. 29) und Benzoylchlorid durch Verreiben mit wenig Wasser bei gewöhlicher Temperatur (MINUNNI, CARTA-SATTA, *G.* **29** II, 380). Durch Einwirkung von verdünntem Alkali auf Benzhydrazid (Spl. Bd. II, S. 808) (CURTIUS, *B.* **33**, 2560). Beim Kochen von Diphenyltetrazin (Spl. Bd. II, S. 762) mit alkoholischer Kalilauge (PINNER, *B.* **27**, 1007; *A.* **297**, 265). Neben anderen Producten bei der Oxydation von β-Benzylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 304) mit Luft bei Gegenwart von Wasser (BAMBERGER, SZOLAYSKO, *B.* **33**, 3196). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 206° (P.); 204–205° (B., S.); 202,5—203,5° (M., C.-S.). Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, etwas löslich in Natronlauge. Geht durch längere Einwirkung von Alkali in Benzalazin (S. 29) über (C.).

Benzal-m-Chlorbenzoylhydrazin $C_{14}H_{11}ON_2Cl = C_6H_5.CH:N.NH.CO.C_6H_4Cl$. *B.* Aus m-Chlorbenzhydrazid und Benzaldehyd (C., FÖRSTER, *J. pr.* [2] **64**, 328). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Aether.

Benzalbrombenzoylhydrazin $C_{14}H_{11}ON_2Br = C_6H_5.CH:N.NH.CO.C_6H_4Br$. a) ***m-Bromderivat.*** *B.* Aequimolekulare Mengen $C_6H_5.CHO$ und m-Brombenzhydrazid (Spl. Bd. II, S. 810) in wässeriger Lösung werden in einer Flasche kräftig durchgeschüttelt (C., PORTNER, *J. pr.* [2] **58**, 192). — Nadeln. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform. Schmelzp.: 105°.

b) ***p-Bromderivat.*** Prismen. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in heissem Wasser und Aether. Schmelzp.: 235° (C., P., *J. pr.* [2] **58**, 200).

m-Nitrobenzal-m-Chlorbenzoylhydrazin $C_{14}H_{10}O_3N_3Cl = NO_2.C_6H_4.CH:N.NH.CO.C_6H_4Cl$. Krystalle (aus Alkohol) (C., F., *J. pr.* [2] **64**, 328).

Dibenzal-5-Nitro-2-Aminobenzhydrazid $C_{21}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5.CH:N.C_6H_3(NO_2).CO.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-2-Aminobenzhydrazid (Spl. Bd. II, S. 811) mit Benzaldehyd (KRATZ, *J. pr.* [2] **53**, 223). — Gelbe Täfelchen aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 224—225°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform.

Benzal-Phenylessigsäurehydrazid $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CO.CH_2.C_6H_5$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 154° (C., BÖTZELEN, *J. pr.* [2] **64**, 317). Löslich in heissem Alkohol, unlöslich in heissem Wasser.

Benzal-Hydrozimmtsäurehydrazid $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$. Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 132,5° (C., JORDAN, *J. pr.* [2] **64**, 302). In Aether leicht löslich.

Benzalhydrazincarbonsäurebrenzkatechinester $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CO.O.C_6H_4.OH$. *B.* In verdünnter, alkoholischer Lösung aus Benzaldehyd und Brenzkatechinkohlensäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 550) (EINHORN, *A.* **300**, 149). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 175°.

Benzalhydrazincarbonsäureresorcinester $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CO.O.C_6H_4.OH$. Undeutliche Kryställchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 175° (E., ESCALES, *A.* **317**, 197).

Benzalhydrazincarbonsäurehydrochinonester (vgl. Spl. Bd. II, S. 572) $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CO.O.C_6H_4.OH$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 215° (nach vorherigem Erweichen) (E., Esc., *A.* **317**, 202).

m-Nitrobenzalbishydrazicarbonyl, m-Nitrobenzal-p-Urazin $C_9H_7O_4N_5 = NO_2.C_6H_4.CH\!<\!\begin{matrix}N.CO.NH\\ \vdots \quad\quad \vdots\\ N.CO.NH\end{matrix}$. *B.* Aus p-Urazin (Spl. Bd. I, S. 831) und m-Nitrobenzaldehyd (S. 10) bei 150° (PURGOTTI, VIGANÒ, *G.* **31** II, 559). — Sehr feine Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether.

***Benzalsemicarbazid** $C_8H_9ON_3 = C_6H_5.CH:N.NH.CO.NH_2$ (*S. 40*). Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie bei längerem Kochen mit Wasser entsteht Benzalazin (S. 29). Durch Oxydation mit $FeCl_3$ entsteht 3-Phenyl-5-Oxy-1,2,4-Triazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1157) (YOUNG, WITHAM, *Soc.* **77**, 224).

Benzalmethylsemicarbazid $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5.CH:N.N(CH_3).CO.NH_2$. *B.* Aus 2-Methylsemicarbazid und Benzaldehyd (Y., OATES, *Soc.* 79, 662, 665). — Nadeln aus Wasser oder Benzol. Schmelzp.: 159—160°. Leicht löslich in heissem Alkohol und heissem Wasser, schwer in Aether. Wird durch heisse, conc. Salzsäure gespalten unter Bildung von Benzaldehyd. $FeCl_3$ oxydirt zu 1-Methyl-3-Phenyl-5-Oxytriazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1157).

m-Nitrobenzalmethylsemicarbazid $C_9H_{10}O_3N_4 = NO_2.C_6H_4.CH:N.N(CH_3).CO.NH_2$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 207—208° (Y., O., *Soc.* **79**, 667).

Benzal-4-Phenylsemicarbazid $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5.CH:N.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Phenylcarbaminsäurehydrazid (Spl. Bd. II, S. 190) in verdünnter Schwefelsäure mit Benzaldehyd (CURTIUS, HOFMANN, *J. pr.* [2] **53**, 529). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 174°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und Choroform.

Benzalaminodiphenylguanidin $C_{20}H_{18}N_4 = C_6H_5.CH:N.NH.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5$. *B.* Das Nitrat entsteht durch Schütteln einer mit Salpetersäure angesäuerten wässerigen Aminodiphenylguanidinlösung (Spl. Bd. II, S. 161) mit Benzaldehyd (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1065). — Gelbliche Nädelchen aus Alkohol + Wasser + Aether. Schmelzp.: 121° bis 122°. Leicht löslich, ausser in Petroleumäther. — $C_{20}H_{18}N_4.HNO_3$. Wasserklare Nadeln. Schmelzp.: 157° (unter Zersetzung).

m-Nitrobenzalaminodiphenylguanidin $C_{20}H_{17}O_2N_5 = NO_2.C_6H_4.CH:N.NH.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5$. Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: gegen 130°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol (BU., BA., *B.* **33**, 1066).

Benzalaminoditolylguanidin $C_{22}H_{22}N_4 = C_6H_5.CH:N.NH.C(:N.C_6H_4.CH_3).NH.C_6H_4.CH_3$. a) ***o-Tolylderivat.*** *B.* Durch schwaches Erwärmen von Amino-di-o-tolylguanidin (Spl. Bd. II, S. 250) mit Benzaldehyd (BU., BA., *B.* **33**, 1071). — Gelbliche Nadelaggregate aus Alkohol. Schmelzp.: 125—126°. Leicht löslich in warmem Benzol, weniger in Alkohol und Aether, sehr wenig in Petroleumäther.

b) ***p-Tolylderivat.*** Krusten gelblicher Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 123° bis 124°. Leicht löslich in heissem Benzol, schwerer in Aether, sehr wenig in Petroleumäther (BU., BA., *B.* **33**, 1072).

Benzalaminobiuret $C_9H_{10}O_2N_4 = C_6H_5.CH:N.NH.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Nitrobiuret (Spl. Bd. I, S. 733) wird mit Zinkstaub und Salzsäure in der Kälte reducirt und die Reductionslösung mit Benzaldehyd geschüttelt (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 99). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Alkalien und conc. Säuren spalten beim Erwärmen.

Benzalamino-Dicyandiamidinchlorhydrat $C_9H_{11}ON_5.HCl = C_6H_5.CH:N.NH.CO.NH.C(:NH).NH_2.HCl$. *B.* Beim Schütteln der aus Nitroharnstoff (Spl. Bd. I, S. 727) mit Zinkstaub und Salzsäure gewonnenen Aminodicyandiamidinlösung mit Benzaldehyd; die rohe Benzalverbindung wird mit Salzsäure gespalten und die wässerige Lösung des Aminodicyanamidindichlorhydrats mit der berechneten Menge Benzaldehyd wiederum geschüttelt (TH., U., *A.* **303**, 111). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 226°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt, beim Erwärmen mit Salzsäure tritt Spaltung ein.

Benzalthiosemicarbazid $C_8H_9N_3S = C_6H_5.CH:N.NH.CS.NH_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und Thiosemicarbazid (Spl. Bd. I, S. 832) in warmem Alkohol (YOUNG, EYRE, *Soc.* **79**, 57). — Platten aus Wasser. Schmelzp.: 159—160°. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Wasser. Liefert bei der Oxydation mit Ferrichlorid Amino-Phenylthiodiazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1158).

Benzal-Oxybenzoylhydrazin $C_6H_5.CH:N.NH.CO.C_6H_4.OH$ *s. Hptw. Bd. III, S. 41.*

Benzal-Phenylglykolylhydrazin $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CO.CH(OH).C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 149° (CURTIUS, C. MÜLLER, *B.* **34**, 2797).

Benzal-o-Oxymethylbenzoylhydrazin $C_{15}H_{14}O_2N_2 = HO.CH_2.C_6H_4.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich, ausser in Wasser, Ligroïn und Aether (WEDEL, *B.* **33**, 769).

Benzal-o-Oxydiphenylessigsäurehydrazid $C_{21}H_{18}O_2N_2 = HO.C_6H_4.CH(C_6H_5).CO.NH.N:CH.C_6H_5$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 171°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Toluol, fast unlöslich in Chloroform und Ligroïn (W., *B.* **33**, 768).

Benzaldehydsemioxamazon $C_9H_9O_2N_3 = C_6H_5.CH:N.NH.CO.CO.NH_2$. *B.* Durch Schütteln der ca. 30° warmen, wässerigen Lösung des Semioxamazids mit Benzaldehyd (KERP, UNGER, *B.* **30**, 589). — Sehr wenig lösliches, weisses Pulver. Schmilzt bei 264° unter Gasentwickelung. Auf dem Spatel erhitzt, sublimirt die Substanz in langen Fäden.

Dibenzal-Glutarsäuredihydrazid $C_{19}H_{20}O_2N_4 = (CH_2)_3(CO.NH.N:CH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Glutarsäurehydrazid beim Schütteln mit Benzaldehyd (CURTIUS, CLEMM, *J. pr.* [2] **62**, 195). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 231—232°.

Dibenzal-Korksäuredihydrazid $C_{22}H_{26}O_2N_4 = (CH_2)_6(CO.NH.N:CH.C_6H_5)_2$. Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 197°. Schwer löslich in Alkohol (C., CL., *J. pr.* [2] **62**, 200).

Dibenzal-Sebacinsäuredihydrazid $C_{24}H_{30}O_2N_4 = (CH_2)_8(CO.NH.N:CH.C_6H_5)_2$. Moosartige Gebilde aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 158—159° (STELLER, *J. pr.* [2] **62**, 218). Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Dibenzalverbindung des Isophtalsäurehydrazids $C_{22}H_{18}O_2N_4 = C_6H_4(CO.NH.N:CH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. Isophtalhydrazid, gelöst in Wasser, mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd (DAVIDIS, *J. pr.* [2] **54**, 76). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 241°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Benzalverbindung des Terephtalsäureäthylesterhydrazids $C_{17}H_{16}O_3N_2 = C_6H_4(CO_2.C_2H_5).CO.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Terephtalsäureäthylesterhydrazid mit Benzaldehyd + Wasser (D., *J. pr.* [2] **54**, 80). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 195°.

Dibenzalverbindung des Terephtalsäurehydrazids $C_{22}H_{18}O_2N_4 = C_6H_4(CO.NH.N:CH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von salzsaurem Terephtaldihydrazid, gelöst in Wasser, mit Benzaldehyd (D., *J. pr.* [2] **54**, 83). — Krystalle aus Alkohol von 70 %. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Tribenzalverbindung des Tricarballylsäurehydrazids $C_{27}H_{26}O_3N_6 = C_3H_5(CO.NH.N:CH.C_6H_5)_3$. *B.* Aus dem Tricarballylsäurehydrazid beim Schütteln mit Benzaldehyd und Wasser (CURTIUS, HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 238). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 218°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Benzalaminohydantoïnsäureäthylester $C_{12}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5.CH:N(C_5H_9O_3N_2)$. *B.* Beim Schütteln der schwach angesäuerten Lösung von Aminohydantoïnsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 823) mit Benzaldehyd (W. TRAUBE, HOFFA, *B.* **31**, 167). — Nädelchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 150°.

Benzalaminohydantoïn $C_{10}H_9O_2N_3 = \begin{matrix} CH_2.N.N:CH.C_6H_5 \\ | \quad\quad >CO \\ CO.NH \end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln der wässerigen Lösung des Aminohydantoïns mit Benzaldehyd (W. TR., H., *B.* **31**, 168). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 244°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol oder heissem Wasser.

Benzalhydrazinopropionsäure $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CH(CH_3).CO_2H$. Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, reichlich in heissem, unlöslich in kaltem Benzol. Zerfällt mit heissem Wasser sehr leicht in Benzaldehyd und Hydrazinopropionsäure (TR., LONGINESCU, *B.* **29**, 672).

Benzalhydrazinobuttersäure $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CH(C_2H_5).CO_2H$. Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 125° (TR., L., *B.* **29**, 674).

Benzalhydrazinoisovaleriansäure $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CH(C_3H_7).CO_2H$. Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 116° (TR., L.).

Benzalhydrazinobenzylessigsäure $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. Schmelzp.: 153° (W. TRAUBE, LONGINESCU, *B.* **29**, 675). Schwer löslich in verdünnten Säuren. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Benzaldehyd und Hydrazinobenzylessigsäure.

Nitrobenzalacetaldazin $C_9H_9O_2N_3 = NO_2.C_6H_4.CH:N.N:CH.CH_3$. a) ***m-Verbindung.*** *B.* Durch Auflösen von m-Nitrobenzalhydrazin (S. 29) in Acetaldehyd (CURTIUS, LUBLIN, *B.* **33**, 2462). — Graue Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 68°. Löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser.

b) ***p-Verbindung.*** Gelblichgraue Krystalle aus Chloroform. Schmilzt gegen 140° unter Zersetzung (C., L., *B.* **33**, 2465).

Nitrobenzalacetonazin $C_{10}H_{11}O_2N_3 = NO_2.C_6H_4.CH:N.N:C(CH_3)_2$. a) ***o-Verbindung.*** *B.* Durch Lösen von o-Nitrobenzalhydrazin (S. 28) in Aceton (CURTIUS, LUBLIN, *B.* **33**, 2464). — Gelblichweisse Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 70°.

b) ***m-Verbindung.*** Tafelförmige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 91° (C., L., *B.* **33**, 2463).

c) ***p-Verbindung.*** Gelbe Prismen aus Aether. Schmelzp.: 88° (C., L.).

*Hydroxylaminderivate des Benzaldehyds (*S. 41—51*). ***Benzaldoxim** $C_7H_7ON = C_6H_5.CH:N.OH$ (*S. 41—45*). *α-anti-Derivat, Benzantialdoxim $\begin{matrix} H.C.C_6H_5 \\ \vdots \\ N.OH \end{matrix}$ (*S. 41—42*). *B.* Als Hauptproduct bei der Oxydation von β-Benzylhydroxylamin mit Luft bei Gegenwart von Wasser (BAMBERGER, SZOLAYSKI, *B.* **33**, 3199). In geringer Menge neben anderen Verbindungen bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Anthranil (BA., DEMUTH, *B.* **34**, 4024). Vgl auch S. 34 Benzsynaldoxim. — Schmelzp.: 33°. Die abnorme Gefrierpunktserniedrigung in Benzol rührt nicht von der Bildung fester Lösungen her (BECKMANN, *Ph. Ch.* **22**, 611). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 536. Schmelzwärme: CAMERON, *C.* **1899** I, 278. Absorptionsspectrum: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **77**, 510. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310;

Loewe, *W.* **66**, 398. Liefert durch Einwirkung von Kupferchlorür auf die Toluollösung eine Kupferchlorürverbindung, die durch Zersetzung mit Natronlauge und Kohlensäure das Benzsynaldoxim giebt; dieselbe Kupferchlorürverbindung entsteht auch bei Einwirkung von alkoholischer Kupferchloridlösung (Comstock, *Am.* **19**, 488). Bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure entstehen Benzoësäure, Benzhydroxamsäure, Iso-Phenylnitromethan in grösserer, Benzaldehyd, Dibenzenylazoxim, Benzamid, Benzonitril und salpetrige Säure in kleinerer Menge (Ba., *B.* **33**, 1781; Ba., Scheutz, *B.* **34**, 2023). Durch elektrolytische Reduction entsteht Benzylamin (Tafel, Pfeffermann, *B.* **35**, 1515). Beim Vermischen von α-Benzaldoxim, gelöst in Aether, im Kältegemisch mit verdünnter Schwefelsäure entsteht öliges α-Benzaldoximsulfat, das schon unter 0^0 in β-Benzaldoximsulfat (Hptw. Bd. III, S. 43) übergeht (Luxmoore, *Soc.* **69**, 180).

S. 42, Z. 6 v. o. statt: „H_2SO_4" lies: „HJ".

Verbindung $C_{21}H_{21}O_4NS_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure und α-Benzaldoxim in siedendem Eisessig (Hälssig, *J. pr.* [2] **56**, 236). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzpunkt: 124^0. Schwer löslich in heissem Eisessig unter Zersetzung, unlöslich in den anderen Lösungsmitteln. Ist gegen conc. Salzsäure sehr beständig. Schwefelsäure und alkoholisches Kali liefern nur schmierige Producte. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht Benzaldehyd, p-Toluolsulfonamid und p-Toluolsulfonsäure.

Chloralbenzaldoxim $C_9H_8O_2NCl_3 = CCl_3.CH(OH).O.N:CH.C_6H_5$. Schmelzp.: 62^0 (v. Heyden Nachf., D.R.P. 66877; *Frdl.* **III**, 994).

***Benzaldoximbenzyläther** $C_{14}H_{13}ON$ (*S. 42*). b) *β-Modification. Benzaldoxim-O-Benzyläther $C_6H_5.CH:N.O.C_7H_7$ (*S. 42, Z. 18 v. u.*). *B.* Aus α-Benzylhydroxylamin durch Erhitzen auf 160^0 (Schroeter, Peschkes, *B.* **33**, 1977). — Schmelzp.: $30-31^0$. Kp_{18}: 183^0.

Benzaldoxim-p-Nitrobenzyläther $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5.CH:N.O.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid durch Natrium-Benzaldoxim in siedendem Alkohol (Sch., P., *B.* **33**, 1982). — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: $60-61^0$. Mit Wasserdampf flüchtig. Lässt sich weder durch Säuren noch durch Phenylhydrazin spalten.

*β-syn-Derivat, Benzsynaldoxim $C_6H_5.CH\langle{}^{O}_{NH}$ = $\begin{matrix}C_6H_5.CH\\ \ddot{}\\ N.OH\end{matrix}$ (*S. 43*). *B.* Durch Einwirkung von Knallquecksilber auf Benzol in Gegenwart eines Gemisches von $AlCl_3$, $AlCl_3 + 6H_2O$ und $Al(OH)_3$, neben Benzaldehyd, Benzonitril und Benzamid (Scholl, *B.* **32**, 3498; Ziegler, D.R.P. 114195; *C.* **1900** II, 995). Aus 1 Mol.-Gew. Benzolsulfo-β-Benzylhydroxylamin und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Natronlauge (Piloty, *B.* **29**, 1566). Bei der Reduction von Iso-Phenylnitromethan mit Zinkstaub oder Natriumamalgam in alkalischer Lösung (Hantzsch, Schultze, *B.* **29**, 2252). — Schmelzwärme: Cameron, *C.* **1899** I, 278. Absorptionsspectrum: Hartley, Dobbie, *Soc.* **77**, 510. — Verbindung mit Kupferchlorür $(C_7H_7.ON)_2.CuCl$. *B.* Durch Behandlung der Lösung von Benzantialdoxim (S. 33) in kaltem Toluol mit Kupferchlorür (Comstock, *Am.* **19**, 488). Farblose Nadeln, die sich schnell verfärben, ohne scharfen Schmelzpunkt. Giebt mit KOH und CO_2 Synaldoxim. Erwärmt man die Lösung in Toluol, so scheidet sich Kupferchlorür und Harz aus, und es bildet sich Benzamid.

S. 43, Z. 12 v. u. die Formel muss lauten: „$C_6H_5.CH\langle{}^{O}_{N.C_2H_5}$".

N-Phenylisobenzaldoxim $C_6H_5.CH\langle{}^{O}_{N.C_6H_5}$ *s. Benzylidenphenylazoxim, Hptw. Bd. III, S. 45 u. Spl. Bd. III, S. 35—36.*

N-Tolylisobenzaldoxim $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5.CH\langle{}^{O}_{N.C_6H_4.CH_3}$. a) ***o-Derivat.*** *B.* Bei der Elektrolyse (20 Stunden) eines Gemisches von 8 g Benzaldehyd, 10 g o-Nitrotoluol, 40 g Eisessig und 25 g Vitriolöl (Gattermann, *B.* **29**, 3041). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: $119-120^0$. Spaltet beim Erwärmen mit Säuren Benzaldehyd ab. Liefert bei der Oxydation o-Nitrosotoluol.

b) ***m-Derivat.*** *B.* Bei der Elektrolyse eines Gemisches von 7,5 g m-Nitrotoluol, 6 g Benzaldehyd, 40 g Eisessig + 20 g Vitriolöl (G.). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzpunkt: $95-96^0$.

c) ***p-Derivat.*** *B.* Analog dem m-Derivat (G., D.R.P. 96564; *C.* **1898** II, 80). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: $123-124^0$.

***N-Benzylisobenzaldoxim** $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5.CH\langle{}^{O}_{N.CH_2.C_6H_5}$ (*S. 43—44*). Schmelzp.: $82,5-83^0$ (Bamberger, Szolayski, *B.* **33**, 3200).

S. 44, Z. 5—6 v. o. streiche: „in der Wärme entsteht Phenylbenzylharnstoff", vgl. Beckmann, *J. pr.* [2] **56**, 71.

N-Chlorbenzylisobenzaldoxim $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5.CH<\overset{O}{\underset{N.CH_2.C_6H_4Cl}{\cdot}}$. a) ***o-Chlorderivat.*** *B.* Aus salzsaurem o-Chlorbenzylhydroxylamin, Benzaldehyd und Natriumbicarbonat (Wegener, *A.* **314**, 236). Entsteht auch durch Umlagerung des isomeren N-Benzyl-o-Chlorisobenzaldoxims (S. 36) durch Natriumäthylat (W.). — Nadeln. Schmelzpunkt: 75—77°. Kann durch Natriumäthylat theilweise in das isomere N-Benzyl-o-Chlorisobenzaldoxim verwandelt werden.

b) ***p-Chlorderivat.*** *B.* Aus p-Chlorbenzylhydroxylamin und Benzaldehyd (Neubauer, *A.* **298**, 196). — Rhombische Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 125° bis 126°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Aether, unlöslich in Petroleumäther. Lagert sich beim Erhitzen mit wenig C_2H_5ONa in alkoholischer Lösung theilweise in N-Benzyl-p-Chlorisobenzaldoxim (S. 36) um.

N-p-Brombenzylisobenzaldoxim $C_{14}H_{12}ONBr = C_6H_5.CH<\overset{O}{\underset{N.CH_2.C_6H_4Br}{\cdot}}$. *B.* Aus Benzsynaldoxim (S. 34) und p-Brombenzylbromid, neben dem O-Aether, der durch Alkohol, in welchem er sehr leicht löslich ist, entfernt wird (Kjellin, Kuylenstjerna, *B.* **30**, 1898). — Schiefwinkelige Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 128°.

***N-Nitrobenzylisobenzaldoxim** $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5.CH<\overset{O}{\underset{N.CH_2.C_6H_4.NO_2}{\cdot}}$ (*S. 44*).

a) ****m-Nitroderivat*** (*S. 44*). Kann durch Erhitzen mit Natriumäthylatlösung theilweise in N-Benzyl-m-Nitroisobenzaldoxim (S. 37) umgelagert werden (W., *A.* **314**, 231).

c) ***o-Nitroderivat.*** *B.* Durch Nitrobenzyliren von Benzsynaldoxim (Kj., K., *B.* **30**, 517). — Fast farblose Nadeln. Schmelzp.: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Ligroïn.

N-p-Xylylisobenzaldoxim $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5.CH<\overset{O}{\underset{N.C_6H_3(CH_3)_2}{\cdot}}$. *B.* Bei der Elektrolyse eines Gemisches von 7,5 g Nitro-p-Xylol, 5,3 g Benzaldehyd, 30 g Eisessig + 20 g Vitriolöl (Gattermann, *B.* **29**, 3042). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 129—130°. Stark lichtbrechend. Liefert bei der Oxydation Nitroso-p-Xylol.

N-Mesitylisobenzaldoxim $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5.\overset{\frown O \frown}{CH—N}.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Mesitylhydroxylamin und Benzaldehyd in Alkohol (Bamberger, Rising, *B.* **33**, 3630). — Nadeln. Schmelzp.: 101,5—102°.

N-m-Carboxyphenylisobenzaldoxim $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5.CH<\overset{O}{\underset{N.C_6H_4.CO_2H}{\cdot}}$. *B.* Bei der Elektrolyse von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. m-Nitrobenzoësäure + Eisessig + Vitriolöl (Gattermann, Bohn, *B.* **29**, 3042; D.R.P. 96564; *C.* **1898** II, 80). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 200° unter Zersetzung. Schwer löslich in heissem Alkohol. Spaltet beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien Benzaldehyd ab.

Benzylidenimidchlorid $C_7H_6NCl = C_6H_5.CH:NCl$. *B.* Beim Eintröpfeln einer ätherischen Lösung von β-Benzaldoxim in PCl_3 unterhalb 0° (Luxmoore, *Soc.* **69**, 191). — Fest. Nur in verdünnten Lösungen beständig. Zerfällt in freiem Zustande unterhalb 0° in HCl und Benzonitril. Fast unlöslich in PCl_3, mässig löslich in Aether.

S. 45, Z. 3 v. o. streiche die Bezeichnung: „Diphenylglyoximhyperoxyd".

S. 45, Z. 5 v. o. statt: „B. 52" lies: „B. 22".

***Bisnitrosylbenzyl** $C_{14}H_{14}O_2N_2$ (*S. 45*). Constitution: $C_6H_5.CH_2.N<\overset{O}{\underset{O}{}}>N.CH_2.C_6H_5$ (Kjellin, *B.* **30**, 1971). *B.* Beim Einleiten von Chlor in die wässerige, stark gekühlte Lösung des β-Benzylhydroxylamins und Zerlegen des zunächst erhaltenen Gemisches von Benzylchlorhydroxylamin und Bisnitrosylbenzyl durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol oder $CHCl_3$ (Kj., Kuylenstjerna, *B.* **30**, 1897; Kj., *B.* **30**, 1969). — *Darst.* Man löst β-Benzylhydroxylaminchlorhydrat in 50 Thln. Wasser und giebt in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren Bromwasser hinzu (Kj., Ku.). — Löst sich bei 105° sehr leicht in Nitrobenzol auf, beim Abdampfen der Lösung hinterbleibt Benzaldoxim.

***Benzylidenphenylazoxim, N-Phenylisobenzaldoxim** $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5.CH<\overset{O}{\underset{N.C_6H_5}{\cdot}}$ (*S. 45*). *B.* Bei der Elektrolyse (1 Tag, Stromspannung 5—6 Volt, Stromstärke 1—2 Amp.) von 18 g Nitrobenzol + 20 g Benzaldehyd, gelöst in 40 g Eisessig + 20 g Schwefelsäure (Gattermann, *B.* **29**, 3040; D.R.P. 96564; *C.* **1898** II, 80). — Zer-

fällt beim Erhitzen mit Säuren in Benzaldehyd und p-Aminophenol. Bei der Oxydation mit $FeCl_3$ entsteht Nitrosobenzol.

*Chlorbenzaldoxim $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl.CH:N.OH$ (*S. 45—46*). 1) ***o-Chlorderivat*** (*S. 45*). **N-Benzyl-o-Chlorisobenzaldoxim** $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl.CH{<}\overset{O}{\underset{N.CH_2.C_6H_5}{\cdot}}$. *B.* Aus 6 g salzsaurem *β*-Benzylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 304), 5,4 g o-Chlorbenzaldehyd (S. 7) und 5,1 g Natriumbicarbonat beim Schütteln in Wasser; Ausbeute 5,65 g (Wegener, *A.* **314**, 235). — Würfel aus Ligroïn. Schmelzp.: 86° (Neubauer, *A.* **298**, 192). Wird durch Kochen mit Natriumäthylat in Alkohol theilweise in N-o-Chlorbenzylisobenzaldoxim (S. 35) umgelagert (W.).

3) ***p-Chlorderivat*** (*S. 46*). **N-Benzyl-p-Chlorisobenzaldoxim** $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl.CH{<}\overset{O}{\underset{N.CH_2.C_6H_5}{\cdot}}$. *B.* Aus p-Chlorbenzaldehyd (S. 8) und *β*-Benzylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 304) (Neubauer, *A.* **298**, 197). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in Aether und Benzol, daraus durch Petroleumäther fällbar. Lagert sich beim Kochen mit wenig C_2H_5ONa in alkoholischer Lösung zum Theil in N-p-Chlorbenzylisobenzaldoxim (S. 35) um.

Doppelverbindung aus N-Benzyl-p-Chlorisobenzaldoxim und N-p-Chlorbenzyl-Isobenzaldoxim (vgl. S. 35). *B.* Aus je einer der Componenten durch Erhitzen mit etwas C_2H_5ONa in alkoholischer Lösung (infolge partieller Umlagerung) oder durch directe Mischung beider (N., *A.* **298**, 197). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 94°. Ist in Benzollösung in die Componenten zerfallen, lässt sich aber durch Krystallisation nicht trennen.

N-p-Chlorbenzyl-p-Chlorisobenzaldoxim $C_{14}H_{11}ONCl_2 = C_6H_4Cl.CH{<}\overset{O}{\underset{N.CH_2.C_6H_4Cl}{\cdot}}$. *B.* Aus *β*-Bis-p-Chlorbenzylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 306) durch $K_2Cr_2O_7$ in Eisessig (N., *A.* **298**, 195). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 141°. Ziemlich löslich in Aether. Wird durch Salzsäure in p-Chlorbenzaldehyd (S. 8) und *β*-p-Chlorbenzylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 305) gespalten.

O-p-Chlorbenzyläther des p-Chlorbenzaldoxims $C_{14}H_{11}ONCl_2 = C_6H_4Cl.CH:N.O.CH_2.C_6H_4Cl$. *B.* Durch Zersetzung des *α*-p-Chlorbenzylhydroxylamins (Spl. Bd. II, S. 303) in der Hitze (Schroeter, Peschkes, *B.* **33**, 1984). — Krystallnadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 114°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Aeusserst beständig gegen Spaltungsreagentien.

*Benzhydroximsäurechlorid $C_7H_6ONCl = C_6H_5.C(:N.OH)Cl$ (*S. 46*). Liefert bei der Einwirkung von $NH_2.OH$ Benzenyloxyamidoxim (Spl. Bd. II, S. 755) (Ley, *B.* **31**, 2127). Einwirkung von m-chlorbenzoësaurem, m- und p-nitrobenzoësaurem Silber: Werner, Skiba, *B.* **32**, 1654.

*Dichlorbenzaldoxim $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_3Cl_2.CH:NOH$ (*S. 46*). 2) ***2,5-Derivat*** (*S. 46*). Trikline Blättchen. Schmelzp.: 127,5—128° (Gnehm, Bänziger, *B.* **29**, 876; *A.* **296**, 68).

o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid $C_7H_5ONCl_2 = Cl.C_6H_4.C(:N.OH)Cl$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf in Chloroform gelöstes *β*-o-Chlorbenzaldoxim (Hptw. Bd. III, S. 45) (W., Bloch, *B.* **32**, 1979). — Oel; nicht unzersetzt destillirbar. Beim Erhitzen entsteht unter Gasentwickelung o-Dichlordibenzenylazoxim (Spl. Bd. II, S. 764).

*Brombenzaldoxim $C_7H_6ONBr = C_6H_4Br.CH:N.OH$ (*S. 46*). 3) ***p-Bromderivat*** (*S. 46*). a) *Antiderivat (*S. 46*). *Darst.* Siehe unten die syn-Verbindung; doch fällt man statt mit CO_2 mit einer Mineralsäure (Kjellin, Kuylenstjerna, *B.* **30**, 1899). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 108°. In Ligroïn schwer löslich, sonst sehr leicht.

b) *syn-Derivat (*S. 46*). *Darst.* Man erwärmt 1 Mol.-Gew. Bisnitrosyl-p-Brombenzyl (s. u.) mit 4 Mol.-Gew. Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung und fällt nach starkem Verdünnen das syn-Oxim mit CO_2 aus (Kj., K., *B.* **30**, 1899). — Nadeln aus Essigester. Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

O-p-Brombenzyläther des p-Brombenzaldoxims $C_{14}H_{11}ONBr_2 = C_6H_4Br.CH:N.O.CH_2.C_6H_4Br$. *B.* Analog dem entsprechenden Chlorderivat (s. o.) (Schroeter, Peschkes, *B.* **33**, 1984). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 130°. In kaltem Alkohol schwer löslich.

Bisnitrosyl-p-Brombenzyl $C_{14}H_{12}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br.CH_2.N{<}\overset{O}{\underset{O}{}}{>}N.CH_2.C_6H_4Br$. *B.* Bei der Einwirkung von Bromwasser auf *β*-p-Brombenzylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 305), neben p-Brombenzaldoxim (s. o.) (Kj., K., *B.* **30**, 1898; Kj., *B.* **30**, 1970). —

Prismen aus $CHCl_3$. Schmelzp.: ca. 137—138° (unter Zersetzung). Löslich in 13 Thln. siedendem $CHCl_3$, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die Spaltung in ein Gemisch von syn- und anti-p-Brombenzaldoxim tritt ein beim längeren Kochen mit Alkohol, beim mehrtägigen Stehenlassen mit Alkali oder am glattesten mit Natriummethylat in Methylalkohol.

*Jodbenzaldoxim $C_7H_6ONJ = C_6H_4J.CH:N.OH$ (*S. 46*). a) ***p-Jodderivat*** (*S. 46*). Schmelzp.: 111° (PATTERSON, *Soc.* **69**, 1009).

b) ***o-Jodderivat.*** Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 107—108° (P.).

c) ***m-Jodderivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 62—63° (P.).

α-m-Jodbenzaldoximdichlorid $C_7H_6ONJ.Cl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von m-Jodbenzaldoxim (s. o.) in Chloroform (P., *Soc.* **69**, 1008). — Gelb.

Nitrobenzaldoxim** $C_7H_6O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH:N.OH$ (*S. 46—50*). 1) ****o-Nitrobenzaldoxim (*S. 46—47*). a) *α-Antiderivat $\begin{matrix} NO_2.C_6H_4.CH \\ \ddot{} \\ HO.N \end{matrix}$ (*S. 46*). *B.* Aus o-Nitrotoluol (Spl. Bd. II, S. 54) durch Salpetrigsäureester unter der Einwirkung von Natriumalkoholat (Höchster Farbw., D.R.P. 107095; *C.* **1900** I, 886). — Schmelzp.: 99,5—100,5° (corr.) (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 4028 Anm.). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 536. Durch Reduction mit Zinkstaub und Salmiak in wässerig-alkoholischer Lösung entsteht o-Hydroxylaminobenzaldoxim (S. 39) (B., D.).

N-Benzyl-o-Nitroisobenzaldoxim $C_{14}H_{12}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH{<}\begin{matrix} O \\ \vdots \\ N.CH_2.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus o-Nitrobenzaldehyd (S. 9) und β-Benzylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 304) (NEUBAUER, *A.* **298**, 193). — Gelbliche Nadeln aus sehr verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 125—126°. Lagert sich durch $Na.O.C_2H_5$ nicht um.

N-o-Nitrobenzyl-o-Nitroisobenzaldoxim $C_{14}H_{11}O_5N_3 =$ $NO_2.C_6H_4.CH{<}\begin{matrix} O. \\ \vdots \\ N.CH_2.C_6H_4.NO_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures β-Bis-o-Nitrobenzylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 306) in alkoholischer Lösung (PAAL, POLLER, *B.* **30**, 60). Durch Oxydation von β-Bis-o-Nitrobenzylhydroxylamin mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *B.* **30**, 517). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 150°.

Bisnitrosyl-o-Nitrobenzyl $C_{14}H_{12}O_6N_4 = NO_2.C_6H_4.CH_2.N{<}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}{>}N.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus β-o-Nitrobenzylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 305) durch Bromwasser (KJ., KU., *B.* **30**, 1900; KJ., *B.* **30**, 1970). — Gelbliche Blättchen aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 141° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich.

2) ****m-Nitrobenzaldoxim*** (*S. 47—48*). a) *α-Antiderivat (*S. 47*). Bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure entsteht m-Nitrobenzhydroxamsäure (Spl. Bd. II, S. 773), m-Nitrobenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 771) und Dinitrodibenzenylazoxim (Spl. zu Bd. IV, S. 1023) (B., SCHEUTZ, *B.* **34**, 2028).

***Benzoat** $C_{14}H_{10}O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.CH:N.O.CO.C_6H_5$ (*S. 48, Z. 10 v. o.*). Wird von HCl-Gas in der Kälte in m-Nitrobenzonitril (Spl. Bd. II, S. 773) und Benzoësäure zerlegt (MINUNNI, VASSALLO, *G.* **26** I, 458).

N-Propyl-m-Nitroisobenzaldoxim $C_{10}H_{12}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH{<}\begin{matrix} O \\ \vdots \\ N.C_3H_7 \end{matrix}$. *B.* In geringer Menge bei Einwirkung von Propyljodid (Spl. Bd. I, S. 54) auf m-Nitrobenz-synaldoxim (Hptw. Bd. III, S. 48) (KJ., *B.* **30**, 1892). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 65°. Aeusserst löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol, schwer in Ligroïn. Die ätherische Lösung giebt mit HCl-Gas einen Niederschlag. Spaltet sich beim Kochen mit Salzsäure in β-Propylhydroxylamin (Spl. Bd. I, S. 616) und m-Nitrobenzaldehyd (S. 9).

N-Isopropyl-m-Nitroisobenzaldoxim $C_{10}H_{12}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.\underbrace{CH—N}_{O}.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Nitrobenz-syn-aldoxim und 2-Brom- oder 2-Jodpropan (Hptw. Bd. I, S. 171, 192) (KJ., *B.* **30**, 1891). — Gelbe Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer in Aether. Die ätherische Lösung giebt mit HCl-Gas einen weissen Niederschlag. Wird beim Kochen mit Salzsäure in β-Isopropylhydroxylamin und m-Nitrobenzaldehyd gespalten.

***N-Benzyl-m-Nitroisobenzaldoxim** $C_{14}H_{12}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH{<}\begin{matrix} O \\ \vdots \\ N.CH_2.C_6H_5 \end{matrix}$ (*S. 48*). Geht bei längerem Erhitzen mit wenig Natriumäthylat in alkoholischer Lösung grösstentheils in N-m-Nitrobenzylisobenzaldoxim (S. 35) über (N., *A.* **298**, 188).

N-m-Nitrobenzyl-m-Nitroisobenzaldoxim $C_{14}H_{11}O_5N_3$ =

$NO_2.C_6H_4.CH<^{O}_{N.CH_2.C_6H_4.NO_2}$. *B.* Aus β-m-Nitrobenzylhydroxylamin (Hptw. Bd. II, S. 534) und m-Nitrobenzaldehyd (S. 9) in heissem Alkohol (N., *A.* **298**, 190). — Blättchen aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 185°.

N-Mesityl-m-Nitroisobenzaldoxim $C_{16}H_{16}O_3N_2$ = $NO_2.C_6H_4.CH—N.C_6H_2(CH_3)_3$ (CH und N durch O verbrückt). Gelbweisse Nadeln. Schmelzp.: 140,5—141° (Bamberger, Rising, *B.* **33**, 3631).

m-Nitrobenzylidenderivat des m-Hydroxylaminobenzaldehyds $C_{14}H_{10}O_4N_2$ = $NO_2.C_6H_4.CH—N.C_6H_4.CHO$ (CH und N durch O verbrückt). *B.* Bei 6-stdg. Elektrolyse von m-Nitrobenzaldehyd in Vitriolöl, analog der entsprechenden p-Verbindung (s. u.) (Gattermann, *B.* **29**, 3039; D.R.P. 85198; *Frdl.* **IV**, 62). — Gelbgraue Blättchen aus Pyridin. Schmelzp.: 191°. Bei der Oxydation mit $FeCl_3$ entsteht m-Nitrosobenzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd und eine bei 129° schmelzende Verbindung.

3) ****p-Nitrobenzaldoxim*** (*S. 48, Z. 2 v. u. bis S. 50*). *α-Derivat (*S. 48—49*). *B.* Durch Einwirkung von Isoamylnitrit auf p-Nitrotoluol bei Gegenwart von Natriumäthylat (Angeli, Angelico, *R. A. L.* [5] **8** II, 32; D.R.P. 107095; *C.* **1900** I, 886). — Schmelzp.: 133°. Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **30**, 536.

N-Mesityl-p-Nitroisobenzaldoxim $C_{16}H_{16}O_3N_2$ = $NO_2.C_6H_4.CH—N.C_6H_2(CH_3)_3$ (CH und N durch O verbrückt). Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 156,5—157° (Bamberger, Rising, *B.* **33**, 3631).

p-Nitrobenzylidenverbindung des p-Hydroxylaminobenzaldehyds $C_{14}H_{10}O_4N_2$ = $NO_2.C_6H_4.CH—N.C_6H_4.CHO$ (CH und N durch O verbrückt). *B.* Bei der Elektrolyse (48 Stunden; Stromspannung 5—6 Volt; Stromstärke 2—3 Ampère) von 10 g p-Nitrobenzaldehyd, gelöst in 150 g Vitriolöl (Gattermann, *B.* **29**, 3038). — Gelbe Nadeln aus Pyridin. Schmelzp.: 224°. Bei der Oxydation mit $FeCl_3$ entstehen p-Nitrosobenzaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd und eine bei 190° schmelzende Verbindung.

***Bisnitrosyl-p-Nitrobenzyl** $C_{14}H_{12}O_6N_4$ = $NO_2.C_6H_4.CH_2.N<^{O}_{O}>N.CH_2.C_6H_4.NO_2$ (*S. 50*). *B.* Beim Zusatz von Bromwasser zur wässerigen Lösung des salzsauren β-p-Nitrobenzylhydroxylamins (Spl. Bd. II, S. 305), neben p-Nitrobenzaldoxim (s. o.) (Kj., K., *B.* **30**, 1897; Kj., *B.* **30**, 1970).

2,4-Dinitrobenzaldoxim $C_7H_5O_5N_3$ = $C_6H_3(NO_2)_2.CH:N.OH$. *B.* Aus 2,4-Dinitrobenzaldehyd (S. 10) und salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung (Sachs, Kempf, *B.* **35**, 1234). — Nadeln oder Tafeln aus wässerigem Alkohol. Schmelzp.: 125° (S., K.); 127—128° (Cohn, Friedländer, *B.* **35**, 1267). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Eisessig und geringe Mengen verdünnter Salzsäure leicht gespalten. — Die Benzoylverbindung schmilzt bei 165—166° (C., F.).

Nitrobenzhydroximsäurechloride $C_6H_4(NO_2).CCl:N.OH$ *s. Hptw. Bd. III, S. 47, 51.*

3,6-Dichlor-2-Nitrobenzaldoxim $C_7H_4O_3N_2Cl_2$ = $C_6H_2Cl_2(NO_2).CH:N.OH$. Nadeln. Schmelzp.: 154—155° (Gnehm, Bänziger, *B.* **29**, 877; *A.* **296**, 76).

2,5-Dichlor-3 (oder 4)-Nitrobenzaldoxim $C_7H_4O_3N_2Cl_2$ = $C_6H_2Cl_2(NO_2).CH:N.OH$. Nadeln. Schmelzp.: 93° (G., B.).

S. 50, Z. 1 v. u. statt: „B. 284" lies: „A. 284".

Aminobenzaldoxim** $C_7H_8ON_2$ = $NH_2.C_6H_4.CH:N.OH$ (*S. 51*). a) ****o-Aminobenzaldoxim (*S. 51*). *B.* Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Anthranil, neben anderen Producten (Buhlmann, Einhorn, *B.* **34**, 3788; vgl. E., *A.* **295**, 191; Bamberger, Demuth, *B.* **34**, 4024). Bei einmonatlichem Stehen von Iz-1-Acetylisindazol mit verdünnter Natronlauge (Auwers, *B.* **29**, 1262). — Weisse Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 134—135° (Bu., E.). Beim Stehen mit HCl-gesättigtem Eisessig + Essigsäureanhydrid entsteht Acetylisindazol $C_9H_8ON_2$. Bei der Einwirkung von Natriumnitrit in conc., salzsaurer Lösung entsteht Indiazonoxim; in verdünnter, salzsaurer Lösung entsteht o-Diazoaminobenzaldoxim (Ba., D., *B.* **34**, 1331).

c) ****p-Aminobenzaldoxim*** (*S. 51*). *B.* Entsteht beim Eintragen von feingepulvertem p-Aminobenzaldehyd in eine siedende, wässerige Lösung von NH_4Cl; das HCl-Salz krystallisirt beim Erkalten zum Theil aus (Walther, Kausch, *J. pr.* [2] **56**, 113). Chlorhydrat. Rothe Nadeln.

2,4-Diaminobenzaldoxim $C_7H_9ON_3$ = $C_6H_3(NH_2)_2.CH:N.OH$. *B.* Aus 2,4-Dinitrobenzaldoxim (s. o.) in alkoholischer Lösung und wässerigem Schwefelammonium (Sachs, Kempf, *B.* **35**, 1235). — Hellgelbliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 199—200°. Löslich in kalten, verdünnten Säuren.

3,6-Dichlor-2-Aminobenzaldoxim $C_7H_6ON_2Cl_2 = NH_2.C_6H_2Cl_2.CH:N.OH$. Fäserchen. Schmelzp.: 175—176° (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 877; *A.* **296**, 80). Bei der Einwirkung von Nitrit und Essigsäure entsteht Dichlorindiazonoxim und etwas Dichloraminobenzaldehyd (BA., D., *B.* **34**, 1323).

x,x-Dibrom-2-aminobenzaldoxim $C_7H_6ON_2Br_2 = C_6H_2Br_2(NH_2).CH:N.OH$. *B.* Aus dem x,x-Dibrom-o-aminobenzaldehyd vom Schmelzp.: 137—137,5° (S. 14) durch Hydroxylamin (BA., D., *B.* **34**, 1327). — Nadeln. Schmelzp.: 189° (corr.). Löslich in Alkohol und Ligroïn. Bei der Einwirkung von Nitrit in esssigsaurer Lösung entsteht Dibromindiazonoxim.

2,4- oder 4,2-Nitraminobenzaldoxim $C_7H_7O_3N_3 = C_6H_3(NO_2)(NH_2).CH:N.OH$. *B.* Durch Erwärmen der alkoholischen Lösung von 2,4-Dinitrobenzaldoxim (S. 38) mit wässeriger Schwefelammonium-Lösung auf dem Wasserbade (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 1234). — Orangegelbe Nadeln (aus gleichen Theilen Alkohol und Wasser). Schmelzp.: 177—178°.

o-Hydroxylaminobenzaldoxim $C_7H_8O_2N_2 = HO.NH.C_6H_4.CH:N.OH$. *B.* Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Anthranil, neben anderen Verbindungen (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 4026). Durch Reduction von o-Nitrobenzaldoxim (S. 37) (B., D.). — Nadeln. Schmelzp.: 120—121° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Aether, Aceton und heissem Wasser. In Aetzalkalien und Ammoniak mit gelber Farbe löslich. Die Lösung in wässeriger Salzsäure zersetzt sich schnell.

Benzylidenderivat $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.CH{-}N.C_6H_4.CH:N.OH$ (CH und N über O verbunden). Nadeln. Schmelzpunkt: 172—172,5°. In Alkalien mit rother Farbe löslich (B., D.).

Nitrobenzylidenderivat $C_{14}H_{11}O_4N_3 = NO_2.C_6H_4.CH{-}N.C_6H_4.CH:N.OH$ (CH und N über O verbunden). Aus Alkohol gelbe, aus Benzol weisse Nadeln. In Alkalien mit rother Farbe löslich (B., D.).

o-Benzaldoximsulfonsäure $C_7H_7O_4NS = SO_3H.C_6H_4.CH:N.OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus benzaldehyd-o-sulfonsaurem Natrium mit neutralisirtem Hydroxylaminchlorhydrat (GNEHM, SCHÜLE, *A.* **299**, 366). — $Na.C_7H_6O_4NS$. Prismen aus Wasser. Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, Ligroïn und Essigäther, unlöslich in Alkohol.

2. *Aldehyde C_8H_8O (*S. 52—53*).

1) ****Phenyläthanal, α-Toluylsäurealdehyd, Phenylacetaldehyd*** $C_6H_5.CH_2.CHO$ (*S. 52*). *B*: Aus den Estern der Styrylcarbaminsäure durch siedendes, methylalkoholisches Kali (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 197). Aus dem Lacton der β-Phenylglycerinsäure durch Erhitzen für sich oder in Gegenwart von Wasser (ERDMANN, D.R.P. 107229; *C.* **1900** I, 887). Bei der Oxydation von Aethylbenzol mit Kaliumpersulfat, neben α,α'-Dimethyldibenzyl (MORITZ, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 434). Bei Einwirkung von $AgNO_3$ auf die jodhaltige Substanz, welche aus Styrol durch Behandlung mit Jod und HgO entsteht (BOUGAULT, *C. r.* **131**, 529). — Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. Absorbirt elektrische Schwingungen sehr gering (D., *B.* **30**, 950).

Phenylacetaldehyddimethylacetal $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5.CH_2.CH(O.CH_3)_2$. *B.* Durch 2-tägiges Stehenlassen von Phenylacetaldehyd mit 1%iger methylalkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, HOFFA, *B.* **31**, 1990). — Oel. D^{18}: 1,0042. Kp_{754}: 219—221° (corr.). Riecht aromatisch.

***Oxim des Phenylacetalaldehyds** $C_8H_9ON = C_6H_5.CH_2.CH:N.OH$ (*S. 52*). *B.* Durch Reduction des 1^2-Nitrostyrols mittels Aluminiumamalgams oder Zinkstaubs und Essigsäure (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **134**, 1147). — Schmelzp.: 103°.

2) ****o-Toluylsäurealdehyd, 1-Methylbenzaldehyd(2)*** $(CH_3)^1C_6H_4(CHO)^2$ (*S. 52 bis 53*). *B.* Aus o-Xylol durch Oxydation mit $MnO_2 + H_2SO_4$ (FOURNIER, *C. r.* **133**, 635).

5-Dimethylamino-o-Toluylaldehyd $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)^1C_6H_3[N(CH_3)_2]^5(CHO)^2$. *B.* Aus Dimethyl-m-Toluidin und Formaldehyd (analog dem Dimethyl-p-Aminobenzaldehyd, S. 13) (GEIGY, D.R.P. 105103; *C.* **1900** I, 238). — Blättchen (aus verdünntem Sprit). Schmelzp.: 67°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Salzsäure.

3) ****m-Toluylsäurealdehyd, 1-Methylbenzaldehyd(3)*** $(CH_3)^1C_6H_4(CHO)^3$ (S. *53*). *B.* Bei der Oxydation von m-Xylol mit Kaliumpersulfat (neben 3,3'-Dimethyldibenzyl) (MORITZ, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2533). Durch Oxydation von m-Xylylalkohol mit $K_2Cr_2O_7$ + verdünnter Schwefelsäure (SOMMER, *B.* **33**, 1078). — Ueber Triphenylmethanfarbstoffe aus m-Toluylaldehyd vgl.: Höchster Farbw., D.R.P. 73303; *Frdl.* **III**, 162.

***Nitro-m-Toluylaldehyd** $C_8H_7O_3N = (CH_3)^1C_6H_3(NO_2)(CHO)^3$ (*S. 53*). Das durch Nitriren von Toluylaldehyd ({BORNEMANN, *B.* **17**, 1473}; Höchster Farb., D.R.P. 21683;

Frdl. **I**, 142) entstehende Product ist ein Gemisch isomerer Nitrotoluylaldehyde (vgl. GILLIARD, MONNET et CARTIER, D.R.P. 113604; *C.* **1900** II, 751).

a) ***4-Nitro-m-Toluylaldehyd*** $(CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^4(CHO)^3$. *B.* Man fractionirt das durch Nitrirung von m-Toluylaldehyd gewonnene Oel im Vacuum (GILLIARD, MONNET et CARTIER, D.R.P. 113604; *C.* **1900** II, 751). Bei der Oxydation von 4-Nitro-1-Methylphenylbrenztraubensäure(3) mit Chromsäuregemisch (REISSERT, SCHERK, *B.* **31**, 391). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 61° (R., S.); 64° (G., M. et C.). Kp_2: zwischen 135° und 145°. Leicht löslich. Riecht angenehm. Giebt mit Aceton einen grünstichigen Indigo. — Das Ammoniak-Derivat schmilzt bei 93°, das Anilid bei 79°, das Oxim bei 134—135°, das Phenylhydrazon bei 131—132°.

b) ***2-Nitro-m-Toluylaldehyd*** $(CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^2(CHO)^3$. *B.* Man fractionirt das durch Nitriren von m-Toluylaldehyd gewonnene Oel im Vacuum und lässt das letzte Drittel des unter 2 mm Druck zwischen 135° und 145° übergehenden Destillats krystallisiren (G., M. et C., D.R.P. 113604; *C.* **1900** II, 751). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 44°. Giebt einen rothstichigen Indigo. — Das Ammoniak-Derivat schmilzt bei 140°, das Anilid bei 51,5°, das Oxim bei 104—105°, das Phenylhydrazon bei 141—142°.

6-Amino-m-Toluylaldehyd $C_8H_9ON = (CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^6(CHO)^3$. *B.* Aus o-Toluidalloxan durch Eintragen in 160° heisse, conc. Schwefelsäure (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 108026; *C.* **1900** I, 1114). Durch Erhitzen von 4-Nitro-1,3-Xylol mit einer Lösung von Schwefel in Natronlauge (GEIGY & Co., D.R.P. 87255; *Frdl.* **IV**, 138). — Sintert über 90° und schmilzt bei 99—101° (B. & Co.). Schmelzp.: 92° (G. & Co.). Geht leicht in eine polymere Form über. Durch Diazotiren und Verkochen entsteht 1-Methyl-6-Oxybenzaldehyd(3) (S. 65).

6-Methylamino-m-Toluylaldehyd $C_9H_{11}ON = (CH_3)C_6H_3(NH.CH_3).CHO$. *B.* Aus Monomethyl-o-Toluidin, Tolylhydroxylaminsulfonsäure und Formaldehyd, analog dem Methyl-p-Aminobenzaldehyd (S. 12—13) (G., D.R.P. 103578; *C.* **1899** II, 927). — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 114°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Benzol, Alkohol und verdünnten Säuren.

6-Aethylamino-m-Toluylaldehyd $C_{10}H_{13}ON = CH_3.C_6H_3(NH.C_2H_5).CHO$. Nadeln. Schmelzp.: 70° (G., D.R.P. 103578; *C.* **1899** II, 927).

4-Chlor-6-Amino-m-Tolylaldehyd $C_8H_8ONCl = CH_3.C_6H_2Cl(NH_2).CHO$. *B.* Aus 4-Chlor-o-Toluidin und Formaldehyd, analog dem Dimethyl-p-Aminobenzaldehyd (vgl. S. 13) (G., D.R.P. 105103; *C.* **1900** I, 238). — Gelbe Kryställchen, mit Salzsäure sich roth färbend. Schmelzp.: 153°. Beim Kochen in verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe löslich. In Aether und Benzol ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol.

4-Chlor-6-Methylamino-m-Toluylaldehyd $C_9H_{10}ONCl = CH_3.C_6H_2Cl(NH.CH_3).CHO$. Gelbliche Krystallnadeln. Schmelzp.: 157° (G., D.R.P. 105103; *C.* **1900** I, 238). Die Condensationsproducte mit alkylirten, aromatischen Aminen geben durch Oxydation blaue Farbstoffe der Triphenylmethanreihe (G. & Co., D.R.P. 106722; *C.* **1900** I, 703).

4-Chlor-6-Aethylamino-m-Toluylaldehyd $C_{10}H_{12}ONCl = CH_3.C_6H_2Cl(NH.C_2H_5).CHO$. Gelbliche Nädelchen (aus verdünntem Sprit). Schmelzp.: 78—79°. In Alkohol und Aether in der Kälte sehr leicht löslich, weniger in Benzol (G., D.R.P. 105103; *C.* **1900** I, 238).

Semicarbazon des m-Toluylaldehyds $C_9H_{11}ON_3 = CH_3.C_6H_4.CH:N.NH.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 216°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser (SOMMER, *B.* **33**, 1078).

4) ****p-Toluylsäurealdehyd, 1-Methylbenzaldehyd(4)*** $(CH_3)^1C_6H_4(CHO)^4$ (*S. 53*). *B.* Aus p-Tolylglyoxylsäure durch Erhitzen mit Anilin und Spaltung des entstandenen Phenylimids (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 367). Aus Toluol, Blausäure und Salzsäure mit Hülfe von Aluminiumchlorid (BAYER & Co., D.R.P. 99568; *C.* **1899** I, 462). — *Darst.* Man leitet ein Gemisch von CO und HCl durch Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ und Kupferchlorür (Ausbeute: 20—22 g Aldehyd aus 30 g Toluol) (GATTERMANN, KOCH, *B.* **30**, 1623; D.R.P. 98706; *C.* **1898** II, 951; vgl. auch: REFORMATSKI, *Ж.* **33**, 157; *C.* **1901** I, 1226). — D^{12}: 1,072. n_{Na}^{14}: 1,5484 (HANZLIK, BIANCHI, *B.* **32**, 1286). — Bisulfitverbindung $Na.C_8H_9O_4S$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether (H., B.). — Phosphorsäure-Verbindung $C_8H_8O.H_3PO_4$. Nadeln. Leicht löslich in absolutem Alkohol; wird durch Wasser zersetzt (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1135). — Verbindung mit Monomethylphosphorsäure $C_8H_8O.(CH_3)H_2PO_4$. Farblose Prismen (R., SCHT.).

p-Tolylaldehyd-Bis-p-methyl-α-cyanobenzylacetal $C_{26}H_{24}O_2N_2 = CH_3.C_6H_4.CH[O.CH(CN).C_6H_4.CH_3]_2$. *B.* Bei 5-tägigem Stehen von p-Toluylsäurealdehydcyanhydrin im Vacuum (STOLLÉ, *B.* **35**, 1591). — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 178°.

p-Toluylidennitranilin $C_{14}H_{12}O_2N_2 = CH_3.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.NO_2$. a) ***m-Nitroderivat.*** Bräunlichgelbe Krystallconglomerate. Schmelzp.: 79° (HANZLIK, BIANCHI, *B.* **32**, 1287).

b) ***p-Nitroderivat.*** Gelbe Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 135° (H., B.).

p-Toluyliden-m-Nitro-m-xylidin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3.C_6H_4.CH:N^4.C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)^6$. Gelbe, monokline Schuppen. Schmelzp.: 145° (H., B., *B.* **32**, 1287).

p-Toluyliden-m-Nitro-p-xylidin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3.C_6H_4.CH:N^2.C_6H_2(CH_3)_2^{1,4}(NO_2)^6$. Hellgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 110° (H., B., *B.* **32**, 1287).

4,4′-Dimethylbenzalazin $C_{16}H_{16}N_2 = CH_3.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Toluylaldehyd und Hydrazin in wässeriger Lösung (H., B., *B.* **32**, 1286). Durch Oxydation von 4,4′-Dimethyldibenzylhydrazin mit HgO (CURTIUS, PROPFE, *J. pr.* [2] **62**, 105). — Citronengelbe, rhombische Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 154—155° (H., B.); 154° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 368).

S. 53, Z. 16 v. u. statt: „108—100°" lies: „108—110°".

2-Nitro-p-Toluylaldehyd $C_8H_7O_3N = (CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^2(CHO)^4$. *B.* Durch Nitriren von p-Toluylaldehyd in Salpeterschwefelsäure bei 0° (HANZLIK, BIANCHI, *B.* **32**, 1288). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 43—44°. Ziemlich leicht löslich.

Diacetat $C_{12}H_{13}O_6N = (CH_3)(NO_2)C_6H_3.CH(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Auflösen von 2-Nitro-p-Toluylaldehyd (s. o.) in Essigsäureanhydrid (H., B., *B.* **32**, 2286). — Monokline Tafeln aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 98—98,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Geht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat in m-Nitro-p-Methylzimmtsäure über.

m-Nitrophenylimid des 2-Nitro-p-Toluylaldehyds $C_{14}H_{11}O_4N_3 = (CH_3)(NO_2)C_6H_3.CH:N.C_6H_4.NO_2$. Lichtgelbe Nadeln. Schmelzp.: 156° (H., B., *B.* **32**, 1289).

Aldazin $C_{16}H_{14}O_4N_4 = [(CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^2.CH^4:N-]_2$. Lichtgelbes, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 184—185°. Schwer löslich (N., B., *B.* **32**, 1288).

3-Nitro-p-Toluylaldoxim $C_8H_8O_3N_2 = (CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^3(CH:N.OH)^4$. *B.* Aus Nitro-p-xylol durch Salpetrigsäureester und Natriumalkoholat (Höchster Farbw., D.R.P. 107095; *C.* **1900** I, 886). — Nädelchen aus Benzol und Ligroïn. Schmelzp.: 128°.

3. *Aldehyde $C_9H_{10}O$ (*S. 53—54*).

1) ****Hydrozimmtaldehyd*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CHO$ (*S. 53—54*). *Die im Hptw. (S. 53, Z. 5—3 v. u.) vorhandenen Angaben darüber sind zu streichen* (vgl. v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1070). *V.* Scheint im Ceylonzimmtöl vorzukommen (WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **66**, 52). — *B.* Durch Destillation eines Gemisches von hydrozimmtsaurem (Spl. Bd. II, S. 833) und ameisensaurem Calcium (GERDEISSEN, *B.* **23**, 1080). Durch Reduction von Zimmtaldehyddimethylacetal (S. 46) mit Natrium + Alkohol und Verseifen des Acetals mit 3%iger Schwefelsäure (E. FISCHER, HOFFA, *B.* **31**, 1991). — Kp_{13}: 104—105° (corr.). Kp_{744}: 221—224° (corr.). — $NaHSO_3$-Verbindung. Krystallpulver aus Wasser.

Dimethylacetal $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(O.CH_3)_2$. *B.* Durch mehrtägiges Stehenlassen des Aldehyds mit der vierfachen Menge 1%iger, methylalkoholischer Salzsäure (E. F., H., *B.* **31**, 1992). — Oel. Kp_{15}: 114° (corr.). Kp_{760}: 240—241° (corr.). Riecht fruchtätherartig.

2) ****Hydratropaaldehyd*** $C_6H_5.CH(CH_3).CHO$ (*S. 54*). *B.* Durch Behandlung von 1-Phenylpropen (Spl. Bd. II, S. 87) mit Jod + HgO (BOUGAULT, *A. ch.* [7] **25**, 548). Aus 2-Phenylpropandiol(1,2) durch Schwefelsäure (TIFFENEAU, *C. r.* **134**, 846). Aus 2-Phenyl-1-Chlorpropanol(2) durch Kaliumacetat in Alkohol (T., Privatmitth.). — Kp_{10}: 91°; Kp: 204° (uncorr.); D^0: 1,019 (T.). — Das Oxim siedet unter 7 mm Druck bei 124° und zeigt D^0: 1,0737 (T.). — Das Semicarbazon schmilzt bei 156—157° (T., Privatmitth.).

3) ****1,3-Dimethylbenzaldehyd(4)*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3(CHO)^4$ (*S. 54*). *B.* Durch Spaltung seines Anilids (Kp_{10}: ca. 190°), welches durch Erhitzen von m-Xylylglyoxylsäure (Spl. Bd. II, S. 968) mit Anilin entsteht, mit kochender, verdünnter Schwefelsäure (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 369). Beim Behandeln von m-Xylol (Spl. Bd. II, S. 18) mit Kohlenoxyd und Salzsäuregas bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupferchlorür (BAYER & Co., D.R.P. 98706; *C.* **1898** II, 952). Aus m-Xylol, Blausäure und Salzsäuregas mit Hülfe von Aluminiumchlorid (B. & Co., D.R.P. 99568; *C.* **1899** I, 462). — Kp_{10}: 99° (Bou.). Kp: 215—216° (B. & Co.).

Aldazin, 2,2′,4,4′-Tetramethylbenzaldazin $C_{18}H_{20}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3.CH:N.N:CH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch CO_2-Abspaltung aus dem Einwirkungsproduct von Diamid auf m-Xylylglyoxylsäure (Spl. Bd. II, S. 968) (Bou., *Bl.* [3] **17**, 369). Aus 1,3-Dimethylbenzaldehyd(4) und Hydrazin (CURTIUS, HAAGER, *J. pr.* [2] **62**, 112). — Schmelzp.: 154°

(Bou.); 118° (C., H., *J. pr.* [2] **62**, 112). In conc. Schwefelsäure unzersetzt tiefgelb löslich. — $C_{18}H_{20}N_2.HCl$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 178—179°.

4) ****1,3-Dimethylbenzaldehyd(5), Mesitylenaldehyd*** $(CH_3)_2^{(1,3)}C_6H_3.CHO^{(5)}$ (*S. 54*). *B.* Aus 1[1]-Nitromesitylen (Spl. Bd. II, S. 62) durch Reduction mit $SnCl_2$ in saurer Lösung (Konowalow, *Ж.* **31**, 54; *C.* **1899** I, 1074). Bei der Oxydation von Mesitylen (Spl. Bd. II, S. 19) mit Braunstein (Weiler, *B.* **33**, 465). — *Darst.* Durch Oxydation von Mesitylbromid (Spl. Bd. II, S. 33) mit Chromat oder Bleinitrat (Bamberger, W., *J. pr.* [2] **58**, 359). — Schmelzp.: 9°. Kp: 220—222° (K.).

4-Nitromesitylenaldehyd $C_9H_9O_3N = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NO_2)^4(CHO)^5$. *B.* 1 g Dimethylbenzaldehyd wird unter Rühren und starkem Kühlen in 1 g Kaliumnitrat und 5 ccm englischer Schwefelsäure eingetropft (Bamberger, Weiler, *J. pr.* [2] **58**, 360; B., Demuth, *B.* **34**, 1316). — Nadeln. Schmelzp.: 102—103°. Leicht löslich in Alkohol und Petroleumäther. Mit Aceton und Lauge entsteht ein Tetramethylindigo in dunkelblauen Nadeln.

4-Aminomesitylenaldehyd $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NH_2)^4(CHO)^5$. *B.* Aus seinem Oxim (s. u.) durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (B., W., *J. pr.* [2] **58**, 343). Aus Mesitylenaldehyd durch folgeweises Nitriren und Reduciren (B., W., *J. pr.* [2] **58**, 361). Beim Kochen von Dimethylindiazonoxim (Spl. zu Bd. IV, S. 885) mit Säuren (B., W., *J. pr.* [2] **58**, 351). — Citronengelbe Nädelchen (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 48—49°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. Die gelbe, wässerige Lösung wird durch Mineralsäuren infolge von Salzbildung entfärbt. Gegen Säuren sehr viel weniger empfindlich als der o-Aminobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 16 u. Spl. Bd. III, S. 12).

Oxim $C_9H_{12}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NH_2).CH:N.OH$. *B.* Aus 1[1],2-Dinitromesitylen (Spl. Bd. II, S. 62) durch Reduction mit Natriumamalgam in 95%igem Alkohol (B., W., *J. pr.* [2] **58**, 340). Aus Aminomesitylenaldehyd (s. o.) und Hydroxylamin (B., W., *J. pr.* [2] **58**, 345; B., Demuth, *B.* **34**, 1317). — Nadeln. Schmelzp.: 170—171°. Löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in verdünnten Laugen und Säuren. Chlorkalk erzeugt eine minimale, durch Essigsäure sich nicht verändernde Gelbfärbung, Fehling'sche Lösung beim Kochen eine schmutzig olivgrüne Fällung. Die salzsaure Lösung färbt sich mit Formaldehyd tief eigelb; mit m-Nitrobenzaldehyd (S. 9) liefert sie einen krystallinischen, gelben Körper (Schmelzp.: 179—180°). $NaNO_2$ liefert Dimethylindiazonoxim (Spl. zu Bd. IV, S. 885) unter intermediärer Bildung eines Diazoniumsalzes. Säuren spalten in Hydroxylamin und Aminomesitylenaldehyd. Mit Acetanhydrid entsteht je nach den Versuchsbedingungen Dimethylacetisindazol (Spl. zu Bd. IV, S. 885), 4-Acetaminomesitylensäurenitril (Spl. Bd. II, S. 841) bezw. Trimethylchinazolon (Spl. zu Bd. IV, S. 941) (B., W., *J. pr.* [2] **58**, 340).

Dibenzoylderivat des Oxims $C_{23}H_{20}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NH.C_7H_5O).CH:N.O.C_7H_5O$. *B.* Aus dem Oxim (s. o.) und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Alkali (B., W., *J. pr.* [2] **58**, 342). — Nadeln. Schmelzp.: 142—142,5°.

5) ***1-Methyl-Phenylacetaldehyd(2), 1-Methyl-2-Aethylal-Benzol*** $(CH_3)^1C_6H_4(CH_2.CHO)^2$. 1[1]-Aminoderivat $C_9H_{11}ON = C_6H_4<^{CH_2.CHO}_{CH_2.NH_2}$ oder $C_6H_4<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.NH:O}$ (Maass, Wolffenstein, *B.* **31**, 2689). *B.* Bei der Einwirkung von 1 Mol-Gew. H_2O_2 in 1½iger wässeriger Lösung auf 1 Mol.-Gew. in der zehnfachen Menge Aceton gelösten Tetrahydroisochinolins (Hptw. Bd. IV, S. 201) (M., W., *B.* **30**, 2189). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 76—77°. Kp_{18}: 160—170°. Polymerisirt sich bezw. verharzt leicht. Reducirt Cu-, Ag- oder Au-Lösungen sehr stark. Wird von Sn + HCl in Tetrahydroisochinolin zurückverwandelt. Vereinigt sich mit Natriumbisulfit zu Tetrahydroisochinolinsulfonsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 203). — Pikrat $C_9H_{11}ON.C_6H_3N_3O_7$. Schmelzp.: 139°.

Benzoylaminomethyl-Phenylacetaldehyd $C_{16}H_{15}O_2N = C_7H_5O.NH.CH_2.C_6H_4.CH_2.CHO$. *B.* Bei der Benzoylirung von Aminomethyl-Phenylacetaldehyd (s. o.) mit Benzoylchlorid + Alkali (M., W., *B.* **30**, 2191). — Schmelzp.: 106—108°.

6) ***1,2-Dimethylbenzaldehyd(4)*** $(CH_3)_2^{1,2}C_6H_3(CHO)^4$. *B.* Durch Behandeln von o-Xylol (Spl. Bd. II, S. 18) mit Kohlenoxyd und Salzsäuregas bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupferchlorür (Bayer & Co., D.R.P. 98706; *C.* **1898** II, 952). Aus o-Xylol, Blausäure und Salzsäuregas mit Hülfe von Aluminiumchlorid (B. & Co., D.R.P. 99568; *C.* **1899** I, 462). Aus Pseudocumol (Spl. Bd. II, S. 19) durch Oxydation mit MnO_2 + H_2SO_4 (Fournier, *C. r.* **133**, 635). — Kp: 226°.

7) ***1,4-Dimethylbenzaldehyd(2)*** $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_3(CHO)^2$. *B.* Beim Behandeln von p-Xylol (Spl. Bd. II, S. 19) mit Kohlenoxyd und Salzsäuregas bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupferchlorür (Bayer & Co., D.R.P. 98706; *C.* **1898** II, 952; Harding,

Cohen, *Am. Soc.* **23**, 594). Aus p-Xylol, Blausäure und Salzsäure mit Hülfe von Aluminiumchlorid (B. & Co., D.R.P. 99568; *C.* **1899** I, 462). Durch Kochen des Phenylimids (s. u.) mit verdünnter Schwefelsäure (Bouveault, *Bl.* [3] 17, 941). — Bittermandelartig riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 100° (B.). Kp: 220° (B. & Co.). Kp: 219—229° (H., C). Oxydirt sich leicht zu 2,5-Dimethylbenzoësäure. Giebt mit $NaHSO_3$ keine feste Bisulfitverbindung.

Trithioderivat des 1,4-Dimethylbenzaldehyds $C_{27}H_{30}S_3 = (C_9H_{10}S)_3$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung des Aldehyds (Harding, Cohen, *Am. Soc.* **23**, 606). — Farblose, monokline Tafeln. Schmelzp.: 110°. Löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Phenylimid $C_{15}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3.CH:N.C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von p-Xylylglyoxylsäure mit Anilin (Bouveault, *Bl.* [3] **17**, 941). Aus Dimethylbenzaldehyd und Anilin (Harding, Cohen, *Am. Soc.* **23**, 662). — Tafeln. Schmelzp.: 44° (B.); 51° (H., C.). Kp_{10}: 197° (B.). Leicht löslich in Ligroïn.

Aldazin, 2,5,2',5'-Tetramethylbenzaldazin $C_{18}H_{20}N_2 = [C_6H_3(CH_3)_2CH:N-]_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 124° (B., *Bl.* [3] **17**, 941); 114—114,5° (H., C.).

Oxim $C_9H_{11}ON = C_6H_3(CH_3)_2.CH:N.OH$. Schmelzp.: 83,5—84° (H., C.).

4. *Aldehyde $C_{10}H_{12}O$ (*S. 54—57*).

1) ****α*-Methylhydrozimmtaldehyd*** $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CHO$ (*S. 54*). *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-3-Phenylpropandiol(1,3) mit 20%iger Schwefelsäure auf 120—130° (Hackhofer, *M.* **22**, 105).

4) ****p*-Cuminaldehyd, Cuminol*** $[(CH_3)_2CH]^4C_6H_4(CHO)^1$ (*S. 54—57*). *V.* Im Ceylonzimmtöl (Walbaum, Hüthig, *J. pr.* [2] **66**, 55). — *B.* Entsteht in kleiner Menge aus p-Cymol durch Oxydation mit $MnO_2 + H_2SO_4$ (Fournier, *C. r.* **133**, 635). — *Isolirung* aus Cuminöl: v. Heyden, D.R.P. 124229; *C.* **1901** II, 903. Kp: 235,5° (i. D). D_0^0: 0,9898. D_{25}^{25}: 0,9759. Magnetisches Drehungsvermögen: Perkin, *Soc.* **69**, 1242). Mit Mandelsäurenitril und HCl + Aether entsteht *β*-Phenyl-*μ*-Isopropylphenyloxazol, ebenso mit Anisaldehydhydrocyanid + HCl-Gas *β*-Methoxyphenyl-*μ*-Isopropylphenyloxazol.

S. 54, Z. 4 v. u. statt: „Gebhardt" lies: „Gerhardt".
S. 54, Z. 4 v. u. statt: „B. 38" lies: „A. 38".

Dimethylacetal $C_{12}H_{18}O_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH(O.CH_3)_2$. *B.* Aus Cuminol und salzsaurem Formiminomethyläther in stark gekühltem Methylalkohol (Claisen, *B.* **31**, 1015). — Flüssig. Kp: 244—245°. D: 1,0633.

Diäthylacetal $C_{14}H_{22}O_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Dimethylacetal (s. o.) (C., *B.* **31**, 1015). — Flüssig. Kp: 257—259°. D: 0,9254.

Cuminylidenmethylamin, Cuminalmethylamin $C_{11}H_{15}N = (CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:N.CH_3$. *B.* Aus Cuminol und 33%iger Methylaminlösung (Schwabbauer, *B.* **35**, 413). — Oel von eigenthümlichem Geruch. Kp_{14}: 122°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Cuminaläthylamin $C_{12}H_{17}N = (CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:N.C_2H_5$. Goldgelbes Oel. Kp_{19}: 149°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser (Schw., *B.* **35**, 414).

Cuminalanilin $C_{16}H_{17}N = C_3H_7.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$. Gelbes Oel. Kp_{15}: 206—207° (Knoevenagel, *B.* **31**, 2615 Anm.).

Cuminal-1-Chlor-2-Naphtylamin $C_{20}H_{18}NCl = (CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_6Cl$. *B.* Aus Cuminaldehyd und Chlornaphtylamin (Morgan, *Soc.* **77**, 1217). — Braungelbe Blättchen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 85°.

2-Cuminalamino-3-Anilino-3-Phenyl-Propanol(2)-säure(1) $C_{25}H_{26}O_3N_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).C(OH)(CO_2H).N:CH.C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Aus Benzylidenanilin (S. 20) und Cuminol bei Gegenwart von alkoholischem KCN, neben anderen Producten (v. Miller, Plöchl, Gerngross, *B.* **31**, 2702). Durch Verseifen ihres Nitrils (s. u.) (v. M., P., G.). — Nädelchen. Schmelz-p.: 208°. Leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, schwer in Benzol.

Nitril $C_{25}H_{25}ON_3 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).C(OH)(CN).N:CH.C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Durch Einwirkung alkoholischer KCN-Lösung auf Anilinophenylacetonitril (oder auf Benzylidenanilin, S. 20) und Cuminol (v. M., P., G., *B.* **31**, 2703, 2704). — Schmelzp.: 256°. Löslich in Anilin, sonst sehr wenig löslich.

Cuminalderivate des Anilinophenylacetamids $C_{24}H_{24}ON_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CO.N:CH.C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Entsteht in zwei stereoisomeren (?) Formen aus Benzylidenanilin (S. 20) und Cuminol in Gegenwart von alkoholischem KCN, neben anderen Producten, sowie aus Anilinophenylacetonitril und Cuminol in alkoholisch-alkalischer Lösung (v. Miller, Plöchl, Gerngross, *B.* **31**, 2702). — I. Modification. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 226°. Löslich in Methyl- und Amyl-Alkohol, Essigester und Chloroform, unlöslich in kaltem Benzol. — II. Modification. Perlmutterglänzende, gelbe, monokline Täfelchen. Schmelzp.: 198°. Leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, $CHCl_3$,

Essigester, Amylalkohol und heissem Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn und Petroleumäther. — Durch Kochen mit alkoholischer KCN-Lösung gehen beide Modifikationen theilweise ineinander über. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird die Verbindung vom Schmelzp.: 198° nicht verändert, die hochschmelzende jedoch vollständig in die niedrigschmelzende übergeführt; der umgekehrte Vorgang tritt beim Kochen mit Eisessig ein. Erhitzt man die Verbindung vom Schmelzp.: 198° einige Zeit auf ca. 200°, so wandelt sie sich in den Körper vom Schmelzp.: 226° um; letzterer liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ein complicirt zusammengesetztes, bei 294° schmelzendes Product. Durch Kochen mit Salzsäure entstehen Cuminol, Anilinophenylessigsäure und NH_3; durch Schmelzen mit Phenylhydrazin entsteht Cuminalphenylhydrazon.

Cuminol-Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = C_9H_{11}.CH:N.NH.CO.NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 201—202° (Walbaum, Hüthig, *J. pr.* [2] **66**, 55).

Benzoat des α-Cuminaldoxims $C_{17}H_{17}O_2N = C_9H_{11}.CH:N.O.C_7H_5O$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 125—126° (Minunni, Vassallo, *G.* **26** I, 459). Beim Behandeln mit HCl-Gas in der Kälte entsteht Cuminsäurenitril.

8) ***1,3,5-Trimethylbenzaldehyd(2)*** $(CH_3)_3^{1,3,5}C_6H_2(CHO)^2$ (*S.* 57). *B.* Beim Behandeln von Mesitylen mit Kohlenoxyd und Salzsäuregas in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupferchlorür (Bayer & Co., D.R.P. 98706; *C.* **1898** II, 952). Aus Mesitylen, Blausäure und Salzsäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (B. & Co., D.R.P. 99568; *C.* **1899** I, 462). Aus seinem Phenylimid (s. u.) mit verdünnter Schwefelsäure (Bouveault, *C. r.* **124**, 157). — Krystalle. Schmelzp.: 14°. Kp_{10}: 117° (Bou.). Kp: 237° (B. & Co.).

Dimethylacetal $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2.CH(O.CH_3)_2$. *B.* Beim 48-stdg. Erhitzen des Aldehydes mit der fünffachen Menge 1%iger methylalkoholischer Salzsäure auf 100° (E. Fischer, Giebe, *B.* **31**, 548). — Farbloses Oel, das in festem CO_2 + Aether krystallinisch erstarrt. Kp_{741}: 242—243° (corr.).

Phenylimid $C_{16}H_{17}N = (CH_3)_3C_6H_2.CH:N.C_6H_5$. *B.* Aus Mesitylglyoxylsäure durch Erhitzen mit Anilin (Bouveault, *C. r.* **124**, 157). — Schmelzp.: 48—49°. Kp_{10}: 202°. Schmelzp.: 56° (Hantzsch, Schwab, *B.* **34**, 831).

p-Chlorphenylimid $C_{16}H_{16}NCl = (CH_3)_3C_6H_2.CH:N.C_6H_4Cl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74° (H., S., *B.* **34**, 832). — Chlorhydrat $C_{16}H_{16}NCl.HCl$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 183°.

Aldazin, 2,2′,4,4′,6,6′-Hexamethylbenzaldazin $C_{20}H_{24}N_2 = [(CH_3)_3C_6H_2.CH:N—]_2$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 171°. Ziemlich löslich in warmem Benzol (B., *C. r.* **124**, 157).

9) ***1,2,4-Trimethylbenzaldehyd(5)*** $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_2(CHO)^5$. *B.* Das Phenylimid dieses Aldehyds entsteht beim Erhitzen von Pseudocumylylglyoxylsäure mit Anilin; man spaltet mit verdünnter Schwefelsäure (Bouveault, *C. r.* **124**, 157). — Krystalle. Schmelzpunkt: 43,5°. Kp_{10}: 121°.

Phenylimid $C_{16}H_{17}N = (CH_3)_3C_6H_2.CH:N.C_6H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 62°. Kp_{10}: 206° (B.).

Aldazin $C_{20}H_{24}N_2 = [(CH_3)_3C_6H_2.CH:N—]_2$. Schmelzp.: 181° (B.).

10) ***α-Phenylisobutyraldehyd*** $C_6H_5.C(CH_3)_2.CHO$. *B.* Aus dem Jodhydrin des 2-Methyl-1-Phenylpropens(1) durch Behandlung mit $AgNO_3$ (Tiffeneau, *C. r.* **134**, 1507). — Siedet gegen 205°.

4a. Aldehyde $C_{11}H_{14}O$.

1) ***m-tert.-Butylbenzaldehyd*** $[(CH_3)_3C]^3C_6H_4(CHO)^1$. *B.* Bei der Oxydation von m-tert.-Butyltoluol mit $KMnO_4$ (neben 3,3′-Di-tert.-butylbibenzyl) (Moritz, Wolffenstein, *B.* **32**, 2533). Durch Kochen von p-Tertiärbutylbenzylbromid mit Bleinitrat und Wasser (Verley, *Bl.* [3] **19**, 70). — Bittermandelartig riechendes Oel. Kp_{25}: 125°. D^0: 0,986.

2) ***1-Methyl-4-Isopropyl-Benzaldehyd(2)*** $(CH_3)^1C_6H_3(C_3H_7)^4(CHO)^2$. *B.* Aus Cymylglyoxylsäure durch folgeweises Erhitzen mit Anilin und Spalten des Phenylimids (Kp_{10}: 120°) mit verdünnter Schwefelsäure (Verley, *Bl.* [3] **17**, 912; vgl. Bouveault, *Bl.* [3] **17**, 942). — Kp_{10}: 120° (B.). Kp_{760}: 238°. D^0: 0,9988 (V.). Riecht nach bitteren Mandeln und Citronen (B.). Giebt bei der Condensation mit Aceton ein nach Saffran riechendes Condensationsproduct $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3).CH:CH.CO.CH_3$ (V., *Bl.* [3] **17**, 912).

Nach Bouveault ist der nach obiger Bildung erhaltene Aldehyd wahrscheinlich ein Gemenge von zwei Isomeren, da bei Einwirkung von Hydrazinhydrat ein nur theilweise festes Aldazin (Schmelzp.: 133°) entsteht.

5. *Aldehyde $C_{12}H_{16}O$ (*S. 57*).

Methyl-Tertiärbutylbenzaldehyd $C_6H_3(CH_3)(C_4H_9).COH$. Flüssig. Kp: 245° bis 250° (Fabr. de THANN et MULHOUSE, D.R.P. 94019; *Frdl.* **IV**, 1301).

6. 1,3-Dimethyl-5-Tertiärbutyl-Benzaldehyd(4), Butylxylylsäurealdehyd $C_{13}H_{18}O = (C_4H_9)^5(CH_3)_2^{1,3}C_6H_2.CHO^{(4)}$ (vgl. BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2568). *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Theile Butylxylylglyoxylsäure mit p-Toluidin auf 160° bis 170° und 2-stdg. Kochen der Schmelze mit 8 Thln. 50%iger Schwefelsäure, neben einer Verbindung $C_{26}H_{36}O$ (gelbliche Krystalle aus Alkohol) (B.-TH., BISCHLER, *B.* **32**, 3647; Fabr. de THANN et MULHOUSE, D.R.P. 94019; *Frdl.* **IV**, 1300). Durch Erhitzen von Butylxylylglyoxylsäure auf 220—260° bis zum Aufhören der CO_2-Entwickelung (B.-TH., B.). Durch Destillation des Calciumsalzes der 1,3-Dimethyl-5-Tertiärbutylbenzoësäure(4) mit Calciumformiat (F. de TH.) — Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 60°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Riecht schwach aromatisch. Mit Dimethylanilin und Chlorzink entsteht eine Leukobase, welche einen blauen Farbstoff liefert.

Diacetylderivat $C_{17}H_{24}O_4 = (C_4H_9)(CH_3)_2C_6H_2.CH(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Aus dem Aldehyd und Essigsäureanhydrid mittels conc. Schwefelsäure (B.-TH., B., *B.* **32**, 3648). — Schmelzpunkt: 87°.

Oxim $C_{13}H_{19}ON = (C_4H_9)(CH_3)_2C_6H_2.CH:N.OH$. Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 97—98° (BAUR-THURGAU, BISCHLER, *B.* **32**, 3647). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Nitril der 1,3-Dimethyl-5-Tertiärbutylbenzoësäure(4) (B.-TH., *B.* **33**, 2568).

Mononitrobutylxylylsäurealdehyd $C_{13}H_{17}O_3N = (C_4H_9)(CH_3)_2(NO_2)C_6H.CHO$. *B.* Durch Eintragen des Aldehyds in 10 Thle. 95%iger Salpetersäure (BAUR-THURGAU, BISCHLER, *B.* **32**, 3647). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 66°.

Dinitrobutylxylylsäurealdehyd („Aldehydmoschus") $C_{13}H_{16}O_5N_2 = (C_4H_9)(CH_3)_2(NO_2)_2C_6.CHO$. *B.* Durch Eintragen des Aldehyds in 100%ige Salpetersäure (B.-TH., B., *B.* **32**, 3647; D.R.P. 94019; *Frdl.* **IV**, 1301). — Gelbliche Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Besitzt Moschusgeruch. Bei der Oxydation entsteht eine Säure vom Schmelzp.: 236°.

Diacetylderivat $C_{17}H_{22}O_8N_2 = (C_4H_9)(CH_3)_2(NO_2)_2C_6.CH(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Zufügen eines Tropfens Schwefelsäure zur Lösung des Dinitroaldehyds (s. o.) in Acetanhydrid oder durch Nitriren der Diacetylverbindung (s. o.) des Butylxylylaldehyds (B.-TH., B., *B.* **32**, 3648; **33**, 607). — Schmelzp.: 147°.

Oxime des Dinitrobutylxylylsäurealdehyds $C_{13}H_{17}O_5N_3 = (C_4H_9)(CH_3)_2(NO_2)_2C_6.CH:N.OH$. I. Mikrokrystallinisches, schwach lichtempfindliches Pulver. Schmelzp.: 138° bis 139°. II. Sehr lichtempfindliche Blättchen. Schmelzp.: 171°. In Alkohol etwas schwerer löslich als I. (B.-TH., B., *B.* **32**, 3647).)

C. *Aldehyde $C_nH_{2n-10}O$ (*S. 58—63*).

1. *Zimmtaldehyd $C_9H_8O = C_6H_5.CH:CH.CHO$ (*S. 58—62*). Kp_{250}: 209,5° (i. D.). D^4_4: 1,1202. D^{15}_{15}: 1,1129. D^{25}_{25}: 1,1076. Magnetisches Drehungsvermögen: 17,88 bei 15,7° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1247). Einwirkung der dunkeln, elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 677. Geht beim Kochen mit verkupfertem Zinkstaub in verdünntem Alkohol in Hydrocinnamoin (Spl. Bd. II, S. 675) über (THIELE, *B.* **32**, 1296). Durch Einwirkung von $CHCl_3$ in Aether bei Gegenwart von KOH + CaO entsteht Trichlormethyl-Styrylcarbinol (Spl. Bd. II, S. 652) (DRBOGLAW, *Ж.* **32**, 218; *C.* **1900** II, 328). Beim Kochen mit p-Toluolsulfinsäure in Alkohol entsteht β-p-Tolylsulfonhydrozimmtaldehyd (S. 66) (REIMER, *Bryn Mawr Coll. Monogr.* I, Nr. 2, S. 8). Liefert beim Kochen mit Phenyl-p-Toluidoacetonitril in alkoholischer Kalilauge 1,4-Diphenyl-4-p-Toluidinopenten(1)-ol(3)-Nitril(5) (Spl. Bd. II, S. 1014) und N-pTolyl-α,α'-Diphenylpyrrol (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **31**, 2718). Mit Anisaldehydcyanhydrin (Spl. Bd. II, S. 1031) und HCl-Gas + Aether entsteht β-Methoxyphenyl-μ-Cinnamenyloxazol (Hptw. Bd. IV, S. 856).

*Additionsproducte des Zimmtaldehyds (*S. 58—59*). Ueber die Producte der Einwirkung von Natriumbisulfit auf Zimmtaldehyd vgl. auch: TIEMANN, *B.* **31**, 3304.

Oxalsaurer Zimmtaldehyd $C_{20}H_{18}O_6 = 2C_9H_8O + C_2H_2O_4$. *B.* Durch Lösen von wasserfreier Oxalsäure in Zimmtaldehyd bei ca. 50° (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1211). — Rundliche, tetraëderähnliche Krystalle. Schmelzp.: 60—62°. Wird von Wasser, Benzol und Chloroform zerlegt.

Verbindung von Zimmtaldehyd mit Hydrochinon $C_{24}H_{22}O_4 = 2C_9H_8O + C_6H_6O_2$. *B.* Durch Lösen von 1 Thl. Hydrochinon (Spl. Bd. II, S. 571) in 5 Thln. Zimmtaldehyd (B., V., *B.* **35**, 1210). — Spiessige Krystalle. Schmelzp.: 53—55°.

Zimmtaldehydäthylenthionaminsäure $C_{11}H_{16}O_3N_2S = (H_2N)C_2H_4.N(SO_2H).CH(OH).CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Zimmtaldehyd, SO_2 und Aethylendiamin (Spl. Bd. I, S. 625) (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* **30**, 1013). — Gelblicher, nicht unzersetzt umkrystallisirbarer Niederschlag. Schmelzp.: 165° (unter Zersetzung).

Zimmtaldehyddimethylacetal $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5.CH:CH.CH(O.CH_3)_2$. *B.* Aus Zimmtaldehyd und salzsaurem Formiminomethyläther in stark gekühltem Methylalkohol (CLAISEN, *B.* **31**, 1016). Durch 6-tägiges Stehenlassen von Zimmtaldehyd mit der vierfachen Menge 1%iger methylalkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, HOFFA, *B.* **31**, 1990). — Kp_{14}: 127—129°. D^{17}: 1,021 (E. F., H.). Kp_{11}: 125—127°. D: 1,023 (CL.). Riecht schwach zimmtartig. Liefert bei der Oxydation mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung Phenylglycerinaldehyddimethylacetal (S. 78—79).

Diäthylacetal $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5.CH:CH.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Zimmtaldehyd und salzsaurem Formiminoäthyläther (Spl. Bd. I, S. 840) in stark gekühltem Alkohol (CL., *B.* **31**, 1016). — Flüssig. Kp_{12}: 140—142°. Kp_{760}: 264—266° (Faden bis 140° i. D.). D: 0,981. Riecht schwach zimmtartig.

S. 59, Z. 6 v. o. statt: „Zimmtaldehydphenylmercaptan" lies: „Zimmtaldehydphenylmercaptal".

***Zimmtaldehyddiacetat** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5.CH:CH.CH(O.CO.CH_3)_2$ (*S. 59, Z. 14 v. o.*). *Darst.*: THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 253 Anm.

α-Bromzimmtaldehyddimethylacetal $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5.CH:CBr.CH(O.CH_3)_2$. *B.* Aus Phenyl-α-Bromacroleïn (Hptw. Bd. III, S. 59) und salzsaurem Formiminomethyläther in stark gekühltem Methylalkohol (CLAISEN, *B.* **31**, 1017). — Flüssig. Kp_{15}: 161° bis 162°. D: 1,358. Fast geruchlos.

α-Bromzimmtaldehyddiäthylacetal $C_{13}H_{17}O_2Br = C_6H_5.CH:CBr.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenyl-α-Bromacroleïn (Hptw. Bd. III, S. 59) und salzsaurem Formiminoäthyläther in stark gekühltem Alkohol (C., *B.* **31**, 1017). — Oel. Kp_{15}: 170—171°. D: 1,266. Fast geruchlos. Liefert mit alkoholischer Kalilauge das Acetal des Phenylpropargylaldehyds (S. 47).

***o-Nitrozimmtaldehyd** $C_9H_7O_3N = C_6H_4(NO_2).CH:CH.CHO$ (*S. 59*). Beständig gegen Einwirkung des Lichtes (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **11 I**, 281).

Cinnamylidenimid $C_9H_9N = C_6H_5.CH:CH.CH:NH$. *B.* Aus Phenyldithiobiazoloncinnamalsulfim und alkoholischer Salzsäure (BUSCH, *B.* **29**, 2138). — $C_9H_9N.HCl$. Nadeln oder Blättchen aus Benzol. Bräunt sich gegen 100°. Zerfällt mit Wasser sofort in NH_4Cl und Zimmtaldehyd. Mit Phenylhydrazin entsteht Cinnamylidenphenylhydrazon.

***Hydrocinnamid** (*S. 60*). Zusammensetzung: $C_{27}H_{24}N_2 + {}^1/_2H_2O$ (*nicht entsprechend *Peine's Angaben $C_{54}H_{51}N_5$*). Molekulare Verbrennungswärme: 3453,5 Cal. (constanter Druck) (DELÉPINE, *C. r.* **126**, 648). Einwirkung von Alkylhalogeniden: D., *Bl.* [3] **19**, 274. — Salze (D., *Bl.* [3] **19**, 273): *Chlorhydrat. Schmelzp.: 225°. — $C_{27}H_{24}N_2.HNO_3$. Nadeln. Schmelzp.: 137°. — $(C_{27}H_{24}N_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln. — Lactat $C_{27}H_{24}N_2.C_3H_6O_3$. Nadeln. Schmelzp.: 168°.

Verbindung mit $AgNO_3$: $AgNO_3(C_{27}H_{24}N_2)_2$. Sehr leicht löslich in Chloroform (D.).

Cinnamylidenmethylamin $C_{10}H_{11}N = C_6H_5.CH:CH.CH:N.CH_3$. *B.* Aus Zimmtaldehyd und 30%iger wässeriger Methylaminlösung (ANDREE, *B.* **35**, 423). — Hellgelbes, eigenthümlich riechendes Oel, bezw. Haufwerk hellgelber, bei Handwärme schmelzender Blättchen. Kp_{16}: 134—141°. Leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich bald. Vereinigt sich mit Brom zu einem dicken, sich bald unter HBr-Entwickelung zersetzenden Oel.

Cinnamylidenäthylamin $C_{11}H_{13}N = C_6H_5.CH:CH.CH:N.C_2H_5$. Hellgelbes Oel, das bald in eine braune Masse übergeht. Kp_{20}: 143—145° (A., *B.* **35**, 424).

Cinnamyliden-1-Chlor-2-Naphtylamin $C_{19}H_{14}NCl = C_{10}H_6Cl.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Zimmtaldehyd und Chlornaphtylamin (MORGAN, *Soc.* **77**, 1217). — Goldgelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 133—134°.

Cinnamyliden-1-Brom-2-Naphtylamin $C_{19}H_{14}NBr = C_{10}H_6Br.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Zimmtaldehyd und Bromnaphtylamin (M., *Soc.* **77**, 1217). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform. — Sein Hydrocyanid bildet weisse Nadeln oder Blättchen aus Benzol (Schmelzp.: 142—143°).

Cinnamylidenmethylsemicarbazid $C_{11}H_{13}ON_3 = C_6H_5.CH:CH.CH:N.N(CH_3).CO.NH_2$. *B.* Aus Nitrosomethylharnstoff durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig und Schütteln des Filtrats mit Zimmtaldehyd (YOUNG, OATES, *Soc.* **79**, 666). — Weisse Nadeln aus Wasser oder verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 155°.

Cinnamyliden-m-Chlorbenzhydrazid $C_{16}H_{13}ON_2Cl = C_6H_5.CH:CH.CH:N.NH.CO.C_6H_4Cl$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). In Benzol und Aether leicht löslich (CURTIUS, FÖRSTER, *J. pr.* [2] **64**, 328).

Cinnamyliden-Mandelsäurehydrazid $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.CH:CH.CH:N.NH.CO.CH(OH).C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180° (C., C. MÜLLER, *B.* **34**, 2798).

p-Nitrobenzalzimmtaldazin $C_{16}H_{13}O_2N_3 = NO_2.C_6H_4.CH:N.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus p-Nitrobenzalhydrazin (S. 29) und Zimmtaldehyd in Alkohol (C., LUBLIN, *B.* **33**, 2466). — Gelbes Pulver aus Chloroform. Schmelzp.: 169°. Löslich in Benzol, schwerer löslich in Aether, unlöslich in Alkohol und Wasser.

Cinnamyliden-β-Naphtenylhydrazidin $C_{20}H_{19}N_3 = C_{10}H_7.C(NH_2):N.N:CH.C_8H_7$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1168.*

***Zimmtaldoxim** $C_9H_9ON = C_6H_5.CH:CH.CH:N.OH$ (*S. 62*). Das Gemisch der Isomeren liefert eine Verbindung mit Kupferbromür $(C_9H_9ON)_2CuBr$, aus welcher beim Erwärmen in Toluollösung Zimmtsäureamid entsteht (COMSTOCK, *Am.* **19**, 489).

N-Benzylisozimmtaldoxim $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5.CH_2.N\overset{}{\underset{O}{\diagdown\diagup}}CH.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Zimmtaldehyd und β-Benzylhydroxylamin (NEUBAUER, *A.* **298**, 192). — Hellgelbe Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 130°. Wird durch C_2H_5ONa nicht umgelagert.

N-Benzyl-m-Nitroisozimmtaldoxim $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.CH_2.N\overset{}{\underset{O}{\diagdown\diagup}}CH.CH:CH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus m-Nitrozimmtaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 59) und β-Benzylhydroxylamin (N., *A.* **298**, 193). — Gelbe Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 123°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Petroleumäther. Lagert sich durch C_2H_5ONa nicht um.

2. *Aldehyde $C_{10}H_{10}O$ (*S. 62—64*).

1) *α-**Methylzimmtaldehyd** $C_6H_5.CH:C(CH_3).CHO$ (*S. 62—63*). *B.* Aus 2-Methyl-3-Phenylpropanol(3)-al(1) (S. 67) durch Erhitzen mit Natriumacetatlösung (HACKHOFER, *M.* **22**, 103). — Kp_{16}: 131—132° (SCHOLTZ, *B.* **32**, 1937).

2) ***5-Methylalhydrinden*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.C.CH:CH\\CH_2.C.CH:C.CHO\end{matrix}$. Palmitylhydrazon $C_{26}H_{42}ON_2 = C_{10}H_{10}:N.NH.CO.C_{15}H_{31}$. Nadeln. Schmelzp.: 86°. In heissem Alkohol und Aether leicht löslich (CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] **64**, 428).

3. *Aldehyde $C_{11}H_{12}O$ (*S. 63*).

2) ***5-Phenylpenten(2)-al(1)*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH.CHO$. *B.* Aus Hydrozimmtaldehyd (S. 41) und Acetaldehyd in Gegenwart verdünnter Natronlauge (E. FISCHER, HOFFA, *B.* **31**, 1993). — Oel. Kp_{13}: 138—139° (corr.). Oxydirt sich langsam an der Luft zu 5-Phenylpenten(2)-säure(1).

Oxim $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH.CH:N.OH$. An den Enden gezackte, prismatische Krystalle aus Aether + Petroleumäther. Schmelzp.: 109° (corr.) (E. F., H., *B.* **31**, 1994).

D. *Aldehyde $C_nH_{2n-12}O$ (*S. 63*).

Phenylpropargylaldehyd, Phenylpropiolaldehyd $C_9H_6O = C_6H_5.C:C.CHO$. *B.* Durch Erwärmen seines Acetals (s. u.) mit verdünnter Schwefelsäure (CLAISEN, *B.* **31**, 1022). Man lässt Ameisensäureester in Gegenwart von Aether auf Phenylacetylen-Natrium bei 0° einwirken und zersetzt das Product mit Eiswasser (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **133**, 106). — Oel von stechendem, zimmtartigem Geruch. Kp_{17}: 118° (CL.). Kp_{28}: 127—128°. D^0: 1,0791 (M., D.). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Entwickelung von CO. Wird von verdünnten, wässerigen Alkalien in Phenylacetylen und Ameisensäure zerlegt.

Diäthylacetal $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5.C:C.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Diäthylacetal des α-Bromzimmtaldehyds (S. 46) (C., *B.* **31**, 1022). — Oel. Kp_{14}: 148°.

E. *Aldehyde $C_nH_{2n-14}O$ (*S. 63—64*).

1. *Naphtaldehyde $C_{11}H_8O = C_{10}H_7.CHO$ (*S. 63—64*).

1) *α-**Naphtaldehyd** (*S. 63*). *B.* Aus α-Naphtylglyoxylsäure durch Kochen mit

Anilin und Spaltung des so entstandenen Phenylimids mit Schwefelsäure (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 303). — Kp_9: 150°. — Pikrat $C_{11}H_8O.C_6H_3O_7N_3$. Rothe Nadeln. Schmelzpunkt: 94°.

Aldazin $C_{22}H_{16}N_2 = (C_{10}H_7.CH:N—)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 152° (R.).

2) **β-Naphtaldehyd* (*S. 64*). Vgl. auch ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 305.

Aldazin $C_{10}H_7.CH:N.N:CH.C_{10}H_7$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1088, Z. 2 v. o.*

β-Naphtoylhydrazid des β-Naphtaldehyds $C_{22}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7.CH:N.N:C(OH).C_{10}H_7$. *B.* Beim 5—6-stdg. Kochen von Dinaphtyltetrazin mit alkoholischer Kalilauge (PINNER, SALOMON, *B.* **30**, 1885; *A.* **298**, 45). — Gelbe Krystalle bezw. farblose Nadelsterne aus Eisessig. Schmelzp.: 230°. Schwer löslich.

2. 2,6-Dimethylnaphtaldehyd(1) $C_{13}H_{12}O = (CH_3)_2C_{10}H_5.CHO$.

2,6-Dimethyltribromnaphtaldehyd(1) $C_{13}H_9OBr_3 = (CH_3)_2C_{10}H_2Br_3.CHO$. *B.* Durch Oxydation des 2,6-Dimethyltribrom-1-Methylolnaphtalin mit CrO_3 in Essigsäure (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2441). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 200—204°.

F. *Aldehyde $C_nH_{2n-16}O$ (*S. 64*).

1. *Aldehyde $C_{13}H_{10}O$ (*S. 64*).

2) ***o-Phenylbenzaldehyd*** $C_6H_5.C_6H_4.CHO$. *B.* Durch Destillation eines Gemenges von Calciumformiat und Calcium-o-Phenylbenzoat (PICTET, GONSET, *C.* **1897** I, 413; FANTO, *M.* **19**, 586). — Schwach gelbgrüne, geruchlose Flüssigkeit, schwerer als Wasser. Kp_{21}: 184° (F.); Siedepunkt oberhalb 310° (P., G.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in organischen Solventien. Alkalien und Säuren wirken verharzend. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung entsteht neben Phenylbenzylalkohol eine bei 111° schmelzende Substanz $C_{26}H_{18}O$. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 115° (P., G.).

Oxim $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5.C_6H_4.CH:N.OH$. Farblose Krystallnadeln von schwachem Fruchtgeruch. Schmelzp.: 115° (F.); 112,5° (P., G.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entsteht Phenanthridin (P., G.).

3) ***p-Phenylbenzaldehyd*** $C_6H_5.C_6H_4.CHO$. *B.* Durch Kochen von Biphenylylglyoxylsäure (Spl. Bd. II, S. 1002) mit Anilin und Spalten des so gebildeten Anilids mit 25%iger Schwefelsäure (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 810). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 57°. Kp_{11}: 184°. Löslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn. Giebt durch Oxydation p-Phenylbenzoësäure.

Aldazin $C_{26}H_{20}N_2 = C_{13}H_{10}:N.N:C_{13}H_{10}$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 245° (R.).

2. *Aldehyde $C_{14}H_{12}O$ (*S. 64*).

1) ****Diphenylacetaldehyd*** $(C_6H_5)_2CH.CHO$ (*S. 64*). **4,4'-Dichlorderivat** $C_{14}H_{10}OCl_2 = (C_6H_4Cl)_2CH.CHO$. *B.* Aus 4,4'-Dichlorhydrobenzoïn durch 36-stdg. Erhitzen mit der 15-fachen Gewichtsmenge 35%iger Schwefelsäure im Rohr auf 150—160° (MONTAGNE, *R.* **21**, 36). — Farblose Krystalle (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 149°. Wird durch CrO_3 zu 4,4'-Dichorbenzophenon (Hptw. Bd. III, S. 180) oxydirt.

2) ***p-Tolyl-p-Benzaldehyd*** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CHO$. *B.* Aus p,p-Bitolyl durch CrO_2Cl_2 in CS_2-Lösung (neben Dichlor-p,p-Bitolyl und p-Tolylbenzylchlorid) (WEILER, *B.* **32**, 1053). — Blätter aus Petroleumäther. Schmelzp.: 105—106°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Benzol, Aether und warmem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroleumäther.

II. *Aldehyde mit zwei Atomen Sauerstoff (*S. 65—96*).

Vor A. Aldehyde $C_nH_{2n-6}O_2$.

Tetrabrom-m-Oxydihydrobenzaldehyd $C_7H_4O_2Br_4 = HO.C_6H_2Br_4.CHO$. *B.* Durch Einwirkung von Brom (3 Mol.-Gew.) auf die wässerige Lösung von m-Oxybenzaldehyd (S. 57) (1 Mol.-Gew.) (Höchster Farbw., D.R.P. 68583; *Frdl.* **III**, 66). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 118°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung von HBr. In Sodalösung mit gelber Farbe löslich.

A. *Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ (*S. 65—91*).

Bei der *Reimer-Tiemann'schen Reaction (*S. 65*) zur Bildung von aromatischen Oxyaldehyden entstehen aus paralkylirten Phenolen neben den Oxyaldehyden chlorhaltige Ketone vom Typus $O:\langle\;\rangle<^{R}_{CHCl_2}$ (Auwers, Winternitz, *B.* **35**, 465). — Aromatische Oxaldehyde erhält man ferner durch Einwirkung von Formaldehyd und einer entweder fertig gebildeten oder nascirenden, aromatischen Hydroxylaminverbindung (insbesondere Sulfonsäuren derselben) auf ein- oder mehratomige Phenole und darauf folgende Spaltung der gebideten Verbindung in den Oxyaldehyd einerseits und das der angewendeten Hydroxylaminverbindung entsprechende Amin andererseits (Geigy, D.R.P. 105798; *C.* **1900** I, 523). — Sodann kann man die Oxyaldehyde (bezw. deren Aether) durch Einleiten von HCl in Gemische von Phenolen (oder Phenoläthern) und wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von $AlCl_3$, Zersetzen des Products mit Eis und Kochen der zunächst entstandenen Aldimchlorhydrate mit verdünnter Salzsäure gewinnen: $C_6H_5.OR + HCN + HCl = C_6H_4(OR).CH:NH.HCl$, $C_6H_4(OR).CH:NH.HCl + H_2O = C_6H_4(OR).CHO + NH_4Cl$ (Gattermann, *B.* **31**, 1149; G., Berchelmann, *B.* **31**, 1765; D.R.P. 101333; *C.* **1899** I, 960). Bei letzterer Darstellung kann man das $AlCl_3$ in vielen Fällen durch $ZnCl_2$ ersetzen, manchmal auch ganz ohne Condensationsmittel arbeiten; vgl. G., Köbner, *B.* **32**, 278; G., v. Horlacher, *B.* **32**, 286; D.R.P. 106508; *C.* **1900** I, 742.

Aromatische Oxyaldehyde werden durch Sulfurylchlorid chlorirt (Peratoner, *G.* **28** I, 235).

I. *Aldehyde $C_7H_6O_2 = HO.C_6H_4.CHO$ (*S. 66—88*).

1) ***o-Oxybenzaldehyd, Salicylaldehyd*** (*S. 66—79*). Kp: 197° (i. D.). D^4_4: 1,1626. D^{15}_{15}: 1,1530. D^{25}_{25}: 1,1461. Magnetisches Drehungsvermögen: Perkin, *Soc.* **69**, 1243. Mol. Verbrennungswärme: bei constantem Druck 796,6 Cal. (Delépine, Rivals, *C. r.* **129**, 520). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **30**, 300. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 308. Reagirt beim Titriren in Gegenwart von Helianthin neutral, in Gegenwart von Phenolphtaleïn und Poirrierblau als einbasische Säure (Astruc, Murco, *C. r.* **131**, 943). Einwirkung der dunkeln, elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 677. Bildet mit SO_2Cl_2 5-Chlorsalicylaldehyd (S. 50) (Peratoner, *G.* **28** I, 235). Liefert bei der Behandlung mit Jod und HgO in alkoholisch-wässeriger Lösung hauptsächlich Dijodsalicylaldehyd neben wenig Monojodsalicylaldehyd (S. 51) (Seidel, *J. pr.* [2] **57**, 205). Durch Einwirkung von Chlormethylalkohol in Gegenwart von conc. Salzsäure entsteht das 1^1-Chlorderivat des p-Homosalicylaldehyds (S. 63) (Bayer & Co., D.R.P. 114194; *C.* **1900** II, 928). Giebt mit Acetessigester und Essigsäureanhydrid α-Acetocumarin (Rap, *G.* **27** II, 498). Liefert bei der Condensation mit Malonsäure bezw. Malonester mittels Aminen Cumarincarbonsäure bezw. deren Aethylester (Knoevenagel, *B.* **31**, 2593, 2618). Mit α-Toluylsäure und Natriumacetat bei 200° entstehen *keine fassbaren Mengen o-Oxystilben*, sondern nur geringe Quantitäten von gegen 137° schmelzenden Krystallen und etwas Phenylcumarin, welches das Hauptproduct ist, wenn man Salicylaldehyd und α-Toluylsäure allein auf 275° erhitzt (v. Walther, Wetzlich, *J. pr.* [2] **61**, 178). Condensation mit Isobutyraldehyd: Herzog, Kruh, *M.* **21**, 1095. Condensation mit Aceton und Acetonderivaten in Gegenwart von conc. Schwefelsäure führt zu Producten, welche durch Sulfonirung in violettrosa bis blaugrau färbende Farbstoffe übergehen (Fabinyi, D.R.P. 110520; *C.* **1900** II, 301). Condensation mit Aceton durch Natronlauge zu Di-o-oxydibenzalaceton: F., D.R.P. 110521; *C.* **1900** II, 302. Bei der Einwirkung von Chloraceton auf in Benzol suspendirtes Salicylaldehydnatrium entsteht Acetocumaron (Störmer, *B.* **30**, 1711). Beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit Säureamiden und entwässertem Natriumaceat entstehen Oxycumarazine $C_6H_4<^{O-C(OH).R}_{CH:N}$ (Cebrian, *B.* **31**, 1592). Physiologische Wirkung: Modica, *C.* **1897** II, 500. Antiseptische Wirkung: Salkowski, *C.* **1899** II, 674.

*Verbindungen mit Basen (*S. 66*). $Na.C_7H_5O_2$. *B.* Durch Zufügen von Natriumalkoholatlösung zu in sehr viel Alkohol gelöstem Salicylaldehyd (Cajar, *B.* **31**, 2804). Hellgelbes Pulver. Schwärzt sich leicht an der Luft. — *$K.C_7H_5O_2 + H_2O$. Gelbe Blättchen, welche sich an der Luft rasch schwärzen. Löst sich in Wasser unter Absorption von —4,694 Cal. (Rivals, *A. ch.* [7] **12**, 556). Bildungswärme: R., *C. r.* **124**, 368. — $Cl_2AlO.C_6H_4.CHO$. Gelbliches Pulver, erhalten aus Salicylaldehyd, CS_2 und $AlCl_3$ (Perrier, *Bl.* [3] **15**, 1184). Wasser scheidet Salicylaldehyd ab.

***Salicylaldehydmethyläther, o-Methoxybenzaldehyd** $C_8H_8O_2 = CH_3.O.C_6H_4.CHO$ (*S. 66—67*). *Darst.* Zu einer Mischung von Salicylaldehyd (1 Mol.-Gew.) und Methyljodid (3 Mol.-Gew.) fügt man allmählig in kleinen Portionen trocknes Silberoxyd (1,5 Mol.-Gew.) unter Kühlung mit Wasser; ist die erste heftige Reaction beendet, so erwärmt man 1 Stunde auf dem Wasserbad und extrahirt das Product mit siedendem Aether; die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Natronlauge, trocknet und destillirt (Irvine, *Soc.* **79**, 669). — D^4_4: 1,1445. D^{15}_{15}: 1,1354. D^{25}_{25}: 1,1287. Magnetisches Drehungsvermögen: Perkin, *Soc.* **69**, 1243. Durch Einwirkung von Chloroform und KOH in Aether entsteht Trichlormethyl-o-Methoxyphenylcarbinol (Lebedew, *Ж.* **32**, 197; *C.* **1900** II, 326).

Pikryläthersalicylaldehyd $C_{13}H_7O_8N_3 = C_6H_2(NO_2)_3.O.C_6H_4.CHO$. *B.* Aus Salicylaldehyd, Natriumäthylat und Pikrylchlorid (Spl. Bd. II, S. 51) (Purgotti, *G.* **26** II, 558). — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 154°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform.

***Benzyläthersalicylaldehyd** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH_2.O.C_6H_4.CHO$ (*S. 67*). Kp_{13}: 196° (Auwers, Walker, *B.* **31**, 3041).

***Acetylsalicylaldehyd** $C_9H_8O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CHO$ (*S. 67*). *B.* Bei Einwirkung von Acetylchlorid auf Salicylaldehyd neben Disalicylaldehyd (S. 57) (Rivals, *C. r.* **124**, 369).

o-Aldehydophenylkohlensäureäthylester $C_{10}H_{10}O_4 = CHO.C_6H_4.O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Salicylaldehydnatrium und Chlorkohlensäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 167) in Benzol (Cajar, *B.* **31**, 2804). — Dickflüssiges Oel. Kp_{90}: 197°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen. Wird von $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung tief rothbraun gefärbt. Verursacht auf Schleimhäuten heftiges Brennen. Giebt mit $NaHSO_3$ eine krystallinische, in Wasser sehr leicht lösliche Doppelverbindung. Liefert beim Erwärmen mit Malonsäure Cumarincarbonsäure (Spl. Bd. II, S. 1131). Die bei der Verseifung mit alkoholischer Natronlauge entstehende freie o-Aldehydophenylkohlensäure zerfällt leicht in Salicylaldehyd und CO_2.

***o-Aldehydophenoxyessigsäure** $C_9H_8O_4 = CHO.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$ (*S. 67*). *Darst.* Durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Chloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew. NaOH in wässeriger Lösung (D: 1,2) (C., *B.* **31**, 2809).

Methylester $C_{10}H_{10}O_4 = CHO.C_6H_4.O.CH_2.CO_2.CH_3$. *B.* Durch Erwärmen der Säure (s. o.) mit 3%iger, methylalkoholischer Salzsäure (C., *B.* **31**, 2809). — Nadeln aus Alkohol oder Aether. Schmelzp.: 55—56°.

Benzolsulfonsäurederivat des Salicylaldehyds $C_{13}H_{10}O_4S = C_6H_5.SO_2.O.C_6H_4.CHO$. *B.* Durch Einwirkung von $C_6H_5SO_2Cl$ (Spl. Bd. II, S. 69) auf Salicylaldehyd in a kalischer Lösung (Georgesco, *C.* **1900** I, 543). — Schmelzp.: 55°.

***Helicin** $C_{13}H_{16}O_7 = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CHO$ (*S. 68*). Molekulare Verbrennungswärme: 1480,5 cal. (constantes Volumen) (E. Fischer, v. Loeben, *C.* **1901** I, 895).

S. 68, Z. 20 v. u. statt: „2093" lies: „2033".
S. 69, Z. 33 v. u. statt: „$C_{58}H_{42}N_2O_6$" lies: „$C_{53}H_{42}N_2O_9$".
S. 69, Z. 24 v. u. statt: „$C_{48}H_{39}NO_6$" lies: „$C_{48}H_{39}NO_{10}$".

***5-Chlorsalicylaldehyd** $C_7H_5O_2Cl = HO.C_6H_3Cl.CHO$ (*S. 69*). *B.* Durch Oxydation von Chlorsaligenin (Spl. Bd. II, S. 680) (Visser, *Ar.* **235**, 547). Aus Salicylaldehyd und SO_2Cl_2 (Peratoner, *G.* **28** I, 235). — Schmelzp.: 98°. Molekulare Verbrennungswärme: 746,35 Cal. (Rivals, *A. ch.* [7] **12**, 564).

5-Chlor-1-Aldehydophenoxyessigsäure(2) $C_9H_7O_4Cl = (CHO)^1C_6H_3Cl^5(O.CH_2.CO_2H)^2$. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 169—170° (Störmer, *A.* **312**, 326).

***5-Chlorhelicin** $C_{13}H_{15}O_7Cl = C_6H_3Cl^5(CHO)^1(O.C_6H_{11}O_5)^2$ (*S. 69*). *Darst.* Durch langsames Einleiten von Chlor in eine gesättigte, wässerige Lösung von Helicin (s. o.) bei 0° (van Waweren, *Ar.* **235**, 565). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 166°.

***5-Bromsalicylaldehyd** $C_7H_5O_2Br = HO.C_6H_3Br.CHO$ (*S. 70*). *B.* Durch Oxydation von Bromsaligenin (Spl. Bd. II, S. 680) (Visser, *Ar.* **235**, 554). — Das Oxim schmilzt bei 126°, das Phenylhydrazon bei 145—146° (Störmer, *A.* **312**, 323).

5-Brom-1-Aldehydophenoxyessigsäure(2) $C_9H_7O_4Br = (CHO)^1C_6H_3Br^5(O.CH_2.CO_2H)^2$. Krystalle. Schmelzp.: 163—164°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether (St., *A.* **312**, 323).

5-Bromhelicin $C_{13}H_{15}O_7Br = C_6H_3Br^5(CHO)^1(O.C_6H_{11}O_5)^2$. *B.* Durch Lösen von Bromsalicin (Hptw. Bd. III, S. 609) in kalter Salpetersäure (D: 1,16), der einige Tropfen rauchender Salpetersäure zugesetzt worden sind, und sofortiges Ausfällen mit Wasser nach

beendeter Lösung, Neutralisiren mit Ammoniak und Eindampfen zur Krystallisation (VAN WAWEREN, *Ar.* **235**, 563). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 160°. Spaltet sich beim Kochen mit $2^1/_2$%iger Schwefelsäure glatt in Glykose und 5-Bromsalicylaldehyd (S. 50).

*3,5-Dibromsalicylaldehyd $C_7H_4O_2Br_2$ = $HO.C_6H_2Br_2.CHO$ (*S. 70*). — Natriumsalz. Dunkelgelbe Körner, die sich an feuchter Luft schwärzen. Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid Triacetyl-3,5-Dibromsalicylaldehyd (s. u.) (SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 1964).

Acetyl-3,5-Dibromsalicylaldehyd $C_9H_6O_3Br_2$ = $CH_3.CO.O.C_6H_2Br_2.CHO$. *B.* Durch Kochen des Triacetyl-3,5-Dibromsalicylaldehyds (s. u.) mit verdünnten Säuren (S., W., *B.* **33**, 1964). — Nadeln. Schmelzp.: 90°.

Triacetyl-3,5-Dibromsalicylaldehyd $C_{13}H_{12}O_6Br_2$ = $CH_3.CO.O.C_6H_2Br_2.CH(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch kurzes Kochen von Natrium-3,5-Dibromsalicylaldehyd (s. o.) mit Acetanhydrid (S., W., *B.* **33**, 1964). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 103°.

Jodsalicylaldehyd $C_7H_5O_2J$ = $OH.C_6H_3J.CHO$. a) ***5-Jodsalicylaldehyd.*** *B.* Durch Oxydation von 5-Jodsaligenin (Spl. Spl. Bd. II, S. 681) bezw. Jodsalicin (Spl. zu Bd. III, S. 609) (VISSER, *Ar.* **235**, 558). — Schmelzp.: 102°.

b) ***x-Jodsalicylaldehyd.*** *B.* Entsteht beim Jodiren des Salicylaldehyds neben der Dijodverbindung (s. u.) (SEIDEL, *J. pr.* [2] **59**, 116). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 52—55°. Leicht löslich in Alkalicarbonat.

Dijodsalicylaldehyd $C_7H_4O_2J_2$ = $HO.C_6H_2J_2.CHO$. *B.* Durch Einwirkung von Jod auf Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von HgO (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 205; **59**, 114). — Weisse Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 108°.

*Nitrosalicylaldehyd $C_7H_5O_4N$ = $HO.C_6H_3(NO_2).CHO$ (*S. 70*). b) ***5-Nitroaldehyd** (*S. 70*). Rhombisch (DEECKE, *A.* **305**, 187).

4-Dimethylaminosalicylaldehyd $C_9H_{11}O_2N$ = $[(CH_3)_2N]^4C_6H_3(OH)^2(CHO)^1$. *B.* Aus Dimethyl-m-Aminophenol und Formaldehyd (analog dem Dimethyl-p-Aminobenzaldehyd, S. 13) (GEIGY, D.R.P. 105103; *C.* **1900** I, 238). — Prismen oder Blättchen. Schmelzp.: 79—80°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Salzsäure, aus letzterer beim Verdünnen mit Wasser wieder auskrystallisirend.

4-Diäthylaminosalicylaldehyd $C_{11}H_{15}O_2N$ = $[(C_2H_5)_2N]^4C_2H_3(OH)^2(CHO)^1$. Prismen. Schmelzp.: 97° (G., D.R.P. 105103).

Salicylaldehydsulfonsäure(5) $C_7H_6O_5S$ = $(CHO)^1C_6H_3(OH)^2(SO_3H)^5$. *B.* Aus o-Oxybenzalanilinsulfonsäure (S. 52) durch Kochen mit Aetzbaryt oder Soda (BLAU, *M.* **18**, 132). — Syrup, oxydirbar durch Silberoxyd zu Sulfosalicylsäure. — $Na.C_7H_5O_5S + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_7H_5O_5S)_2 + H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_7H_4O_5S + 3H_2O$. — $Ag.C_7H_5O_5S$.

o-Oxybenzylidendithioglykolsäure $OH.C_6H_4.CH(S.CH_2.CO_2H)_2$ *s. Hptw. Bd. III, S. 66.*

S. 71, Z. 31 v. u. statt: „β-Trithiosalicylaldehyddibenzoat" lies: „β-Trithiosalicylaldehydtribenzoat.

*S. 71, Z. 20 v. u. statt: „**24**" lies: „**25**".*

*Salicylaldehyd und Ammoniak, bezw. Amine, Aminophenole, Aminoalkohole (*S. 71—74*). *Hydrosalicylamid, Salicylimid $C_{21}H_{18}O_3N_2$ = $HO.C_6H_4.CH[.NH:CH.C_6H_4.O]_2$ (*S. 71—72*). Schmelzp.: 167°. Molekulare Verbrennungswärme: (constanter Druck) 2528,9 Cal. Wird von kalten, verdünnten Alkalien und Säuren zersetzt (DELÉPINE, RIVALS, *Bl.* [3] **21**, 941). — $*Fe.C_{21}H_{15}O_3N_2.NH_3$ = $Fe(O.C_6H_4.CH:NH)_3$ (D., *Bl.* [3] **21**, 943). — $*Cu_3(C_{21}H_{15}O_3N_2)_2 + 2NH_3 = 3Cu(O.C_6H_4.CH:NH)_2$ (D.).

*Methylimid des Salicylaldehyds C_8H_9ON = $HO.C_6H_4.CH:N.CH_3$ (*S. 72, Z. 23 v. o.*). — Kupfersalz $Cu(O.C_6H_4.CH:N.CH_3)_2$. Dunkelgrüne Nadeln. Schmelzp.: 157° (DELÉPINE, *Bl.* [3] **21**, 944).

Bromäthylimid $C_9H_{10}ONBr$ = $HO.C_6H_4.CH:N.CH_2.CH_2Br$. *B.* Durch Schütteln einer eisgekühlten, wässerigen Lösung von Bromäthylamin mit Salicylaldehyd bei Gegenwart von KOH (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2832). — Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 56—57°. Spaltet beim Kochen mit Wasser Salicylaldehyd ab.

S. 72, Z. 20 v. u. füge hinzu: „Schmilzt gegen 113°".

Salicylaldehydäthylenthionaminsäure $C_9H_{14}O_4N_2S$ = $(H_2N)C_2H_4.N(SO_2H).CH(OH).C_6H_4.OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd, SO_2 und Aethylendiamin (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* **30**, 1012). — Hellgelbes, krystallinisches, hygroskopisches Pulver aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne bestimmten Schmelzpunkt.

Salicylaldehydtrimethylenthionaminsäure $C_{10}H_{16}O_4N_2S = (H_2N)C_3H_6.N(SO_2H).CH(OH).C_6H_4(OH)$. *B.* Aus Salicylaldehyd, SO_2 und Trimethylendiamin (M., G., *B.* **30**, 1014). — Citronengelbes, sehr hygroskopisches Pulver. Schmelzp.: 104°.

Salicylaldehydanilin $C_{13}H_{13}O_2N = HO.C_6H_4.CH(OH).NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorhydrat (s. u.) durch Eintragen in verdünnte Sodalösung bei 0° (DIMROTH, ZÖPPRITZ, *B.* **35**, 990). — Schmelzp.: 48°. Verliert im Vacuum 1 Mol. Wasser unter Bildung von o-Oxybenzalanilin (s. u.).

Chlorhydrat $C_{13}H_{14}O_2NCl$. *B.* Aus salzsaurem Anilin und Salicylaldehyd in wässeriger, wenig Salzsäure enthaltender Lösung (D., Z., *B.* **35**, 990). Aus o-Oxybenzalanilin (s. u.) und rauchender Salzsäure in der Kälte (D., Z.). — Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 93—94°. Aus conc. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur umkrystallisirbar.

***Phenylimid des Salicylaldehyds, Salhydranilid, o-Oxybenzalanilin** $C_{13}H_{11}ON = HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$ (*S. 72*). Schmelzp.: 51° (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 832). Durch rauchende Salzsäure in der Kälte entsteht Salicylaldehydanilin-Chlorhydrat (s. o.) (D., Z., *B.* **35**, 991). Beim Erhitzen mit P_2O_5 entsteht Akridin. Einwirkung von Condensationsmitteln: BLAU, *M.* **18**, 123. Durch Einwirkung von KCN bei gewöhnlicher Temperatur entsteht die bimolekulare Verbindung $HO.C_6H_4.C(:N.C_6H_5).CH(NH.C_6H_5).C_6H_4.OH$ (SCH., B. **34**, 839).

o-Oxybenzalanilinbisulfit $C_{13}H_{13}O_4NS$. *B.* Auf Zusatz von Salicylaldehyd zu einer wässerigen Anilinsulfitlösung (EIBNER, *A.* **316**, 142). — Schwach gelbliche, prismatische, luftbeständige Krystalle. Zersetzungspunkt: 128°. Wird durch heisses Wasser, zum Theil schon durch heissen Alkohol und momentan durch Sodalösung zerlegt. Beim Erwärmen entsteht o-Oxybenzalanilin (s. o.).

o-Oxybenzalbromanilin $C_{13}H_{10}ONBr = HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_4Br$. a) Orthobromderivat. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 85—86° (STEINBRENCK, *B.* **34**, 833 Anm.).

b) Parabromderivat. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 112° (H., SCH., *B.* **34**, 832).

Dijod-o-Oxybenzalanilin $C_{13}H_9ONJ_2 = C_6H_2J_2(OH).CH:N.C_6H_5$. *B.* Beim Zusammengiessen der alkoholischen Lösungen von Dijodsalicylaldehyd (S. 51) und Anilin (SEIDEL, *J. pr.* [2] **59**, 121). — Orangerothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 147,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, sehr leicht in Benzol.

o-Oxybenzalanilinsulfonsäure $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_3(OH)^2(CH:N.C_6H_5)^1(SO_3H)^5$. *B.* Aus o-Oxybenzalanilin (s. o.) in conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (BLAU, *M.* **18**, 126). — Gelbe Nadeln mit $1H_2O$ aus Wasser. Das Krystallwasser entweicht bei 130°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch Kochen mit Alkalien in Anilin und Salicylaldehydsulfonsäure (S. 51) zersetzt. — Die Salze sind gelb gefärbt, schwer löslich und geben mit $FeCl_3$ violettrothe Färbung. — $Na.C_{13}H_{10}O_4NS + C_{13}H_{11}O_4NS$. — $Ba(C_{13}H_{10}O_4NS)_2 + 4H_2O$. — $Ag.C_{13}H_{10}O_4NS + 2H_2O$. Orangegelbe Tafeln. — $Ag.C_{13}H_{10}O_4NS$. Citronengelbe Nadeln.

o-Oxybenzal-o-Toluidin $C_{14}H_{13}ON = HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_3$. Nadeln (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 47—48° (ST., *B.* **34**, 833 Anm.). — Jodadditionsproduct $C_{14}H_{13}ON.J_4$. Violette Nadeln.

Dijod-o-Oxybenzal-p-Toluidin $C_{14}H_{11}ONJ_2 = C_6H_2J_2(OH).CH:N.C_6H_4.CH_3$. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 147,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, sehr leicht in Benzol (SEIDEL, *J. pr.* [2] **59**, 121).

***o-Oxybenzalbenzylamin** $C_{14}H_{13}ON = HO.C_6H_4.CH:N.CH_2.C_6H_5$ (*S. 73, Z. 31 v. u.*). — Kupfersalz $Cu(O.C_6H_4.CH:N.CH_2.C_6H_5)_2$. Olivgrüne Nadeln. Schmelzp.: 204° (DELÉPINE, *Bl.* [3] **21**, 945).

o-Oxybenzal-1-Chlor-2-Naphtylamin $C_{17}H_{12}ONCl$. Orangefarbige Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 152—153° (MORGAN, *Soc.* **77**, 1218). — Das Hydrocyanid bildet weisse Blättchen. Schmelzp.: 148°.

***o-Oxybenzal-1-Brom-2-Naphtylamin** $C_{17}H_{12}ONBr$ (*S. 73, Z. 24 v. u.*). Sein Hydrocyanid bildet farblose Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 152° (M., *Soc.* **77**, 1216).

*o-Oxybenzalaminophenol $C_{13}H_{11}O_2N = HO.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OH$ (*S. 73*). b) ****p-Aminoderivat*** (*S. 73*). Schmelzp.: 137—138°. Schmilzt unter Wasser schon unterhalb 100° (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 79857; *Frdl.* **IV**, 1182).

o-Oxybenzalphenetidin $C_{15}H_{15}O_2N = HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.O.C_2H_5$. a) Orthophenetidinderivat. Oel. Kp_{17}: 228—229° (STEINBRENK, *B.* **34**, 833 Anm.).

b) Paraphenetidinderivat. *B.* Aus p-Phenetidin und Salicylaldehyd (ROOS, D.R.P. 79814; *Frdl.* IV, 1182). Durch 1-stdg. Erwärmen von 17 Thln. o-Oxybenzal-p-Aminophenol (s. o.) mit 4,5 Thln. Kali und 9 Thln. C_2H_5Br in 50 Thn. Alkohol (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 79857; *Frdl.* **IV**, 1182). — Hellgelbe Krystalle aus Alkohol. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Schmelzp.: 90—91,5° (Ges. f. chem. Ind.); 94° (R.).

S. 73, Z. 4 v. u. statt: „**2-o-Oxybenzolamino-5-p-Tolylamino-p-Aminophenoläthyläther**" *lies:* „**2-o-Oxybenzalamino-5-p-Phenetidinotoluol**".

Oxybenzal-3-Anilino-4-Aminophenolmethyläther $C_{20}H_{18}O_2N_2$ =

$CH_3O.C_6H_3{<}^{NH}_{N.C_6H_5}{>}CH.C_6H_4.OH$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen unter Durchleiten von CO_2 von 0,5 g Aminomethoxydiphenylamin mit 0,3 g Salicylaldehyd (Jacobson, Jänicke, Meyer, *B.* **29**, 2682). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Beim Kochen mit HgO + Alkohol entsteht das entsprechende Salicylsäurederivat.

o-Oxybenzalderivat des 5-Amino-2-p-Tolylaminokresol(4)-Aethyläthers $C_2H_5.O.C_6H_2(CH_3)(NH.C_7H_7).N:CH.C_6H_4.OH$ *s. Hptw. Bd. III, S. 74, Z. 3 v. u.*

o-Oxybenzal-4-Amino-3-Anilino-1-Aethoxynaphtalintetrahydrür(5,6,7,8) $C_{25}H_{26}O_2N_2 = C_{10}H_9(O.C_2H_5):N_2H(C_6H_5):CH.C_6H_4.OH$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen von 4-Amino-3-Anilino-1-Aethoxynaphtalintetrahydrür mit Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung (Jacobson, Turnbull, *B.* **31**, 903). — Gelbe, schräg abgestumpfte Stäbchen. Schmelzp.: 130—131°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Aether, ziemlich leicht in kaltem Alkohol und Ligroïn. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit frisch gefälltem HgO wird letzteres geschwärzt, während sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten farblose Stäbchen vom Schmelzp.: 168° abscheiden, welche wahrscheinlich die entsprechende Salicylsäureverbindung sind.

2,4'-Bis-o-oxybenzalamino-5-Oxybiphenyl $C_{26}H_{20}O_3N_2 = (OH.C_6H_4.CH:N)^2(OH)^5C_6H_3.C_6H_4(N:CH.C_6H_4.OH)^{4'}$. *B.* Aus Diaminooxybiphenyl (1 Mol.-Gew.) und Salicylaldehyd (2 Mol.-Gew.) in alkoholischer Lösung (J., Tigges, *A.* **303**, 345). — Goldglänzende, gelbbraune Blättchen. Schmelzp.: 206—207°. Unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn, sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol. Wird beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in seine Componenten zerlegt.

Salicylaldehydderivate von Diaminoäthoxybitolylen *s. Hptw. Bd. III, S. 75, Z. 1—6 v. o.*

S. 74, Z. 6—7 v. o. die Structurformel muss lauten: „$(HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_2)_2S$".

S. 74, Z. 15 v. o. statt: „$C_{11}H_{16}N_4O$" *lies:* „$C_{11}H_{16}O_3N_4$".

*Salicylaldehyd und Aminosäuren (*S. 74—75*). **3-o-Oxybenzalaminosalicylsäure** $C_{14}H_{11}O_4N = HO_2C.C_6H_3(OH).N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus salzsaurer 3-Aminosalicylsäure (Spl. Bd. II, S. 896) durch Salicylaldehyd in heissem Alkohol (Zahn, *J. pr.* [2] **61**, 543). — Gelber Niederschlag. Schmelzp.: 207°. Wird durch siedendes Wasser und siedenden Alkohol gespalten. $NH_4.C_{14}H_{10}O_4N$. Gelbe Krystalle aus Alkohol.

Salicylaldehyd und Säureamide. **Formamidderivat, Oxycumarazin** $C_8H_7O_2N$ $= C_6H_4{<}^{O-CH.OH}_{CH:N}$ bezw. $C_6H_4{<}^{O\ \ C.OH}_{CH_2.N}$ oder $C_6H_4{<}^{O\ \ CO}_{CH_2.NH}$. *B.* Durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Formamid und Natriumacetat (Cebrian, *B.* **31**, 1602). — Gelbes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Alkali, unlöslich in Alkalicarbonaten. Wird von $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung zu Cumarazon (S. 54) oxydirt.

O-Aethyläther, Aethoxycumarazin $C_{10}H_{11}O_2N = C_8H_6ON.O.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von C_2H_5J auf Oxycumarazin (s. o.) in alkalischer Lösung (C., *B.* **31**, 1602). — Gelbliches Pulver. Zersetzt sich bei 210°, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

Acetoxycumarazin $C_{10}H_9O_3N = C_8H_6ON(O.CO.CH_3)$. Weisses, amorphes Pulver. Schmelzp.: 203°. Löslich in Alkohol, Eisessig und $CHCl_3$, unlöslich in Alkali (C., *B.* **31**, 1602).

Methyl-Oxycumarazin $C_9H_9O_2N = C_6H_4{<}^{O-C(CH_3).OH}_{CH:N}$. *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von Acetamid (5 g) mit Salicylaldehyd (10 g) und frisch entwässertem Natriumacetat (6 g) auf 130—140° (C., *B.* **31**, 1596). — Citronengelbes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 150° allmählich unter Bräunung. Sehr wenig löslich, unlöslich in Alkalicarbonaten. Die gelbe Lösung in fixem Alkali zeigt schwach rothviolette Fluorescenz. In viel conc. Schwefelsäure mit tiefrother Farbe löslich. Wird von $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung zu Cumarazon (S. 54) oxydirt. In der neutralen Lösung der Alkalisalze bewirkt $AgNO_3$ eine gelbliche, sich fast augenblicklich schwärzende Fällung, Pb-Acetat und $HgCl_2$ liefern gelbe, sich allmählich bräunende Niederschläge, während Kupfersulfat einen grünlichweissen, sich bald verfärbenden Niederschlag hervorruft. Liefert beim 3-stdg. Erhitzen

mit conc. Kalilauge auf 150° Disalicylaldehyd (S. 57, sub b), NH_3 und Essigsäure, beim Verschmelzen mit KOH und etwas Wasser Salicylsäure und NH_3 (C., *B.* **31**, 1601). — $Ba(C_9H_8O_2N)_2 + 2H_2O$. Gelber, gegen Licht und Luft unbeständiger Niederschlag.

O-Aethyläther, Methyl-Aethoxycumarazin $C_{11}H_{13}O_2N = C_8H_5(CH_3)ON.O.C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Methyl-Oxycumarazin (S. 53) mit C_2H_5J in alkoholisch-alkalischer Lösung (C., *B.* **31**, 1599). — Gelblichweiss. Zersetzt sich bei 235—240°, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol, Eisessig, CS_2 und $CHCl_3$.

O-Benzyläther $C_{16}H_{15}O_2N = C_8H_5(CH_3)ON.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Methyl-Oxycumarazin (S. 53) mit Benzylchlorid in alkoholisch-alkalischer Lösung (C., *B.* **31**, 1599). — Grünlichweisses Pulver. Zersetzt sich bei 185°, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol, Eisessig, $CHCl_3$ und CS_2.

O-Acetylderivat $C_{11}H_{11}O_3N = C_8H_5(CH_3)ON.O.CO.CH_3$. *B.* Durch längeres Kochen von Methyl-Oxycumarazin (S. 53) mit Essigsäureanhydrid (C., *B.* **31**, 1597). — Weisses Pulver (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 263—264°. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. Wird von Alkali schon in der Kälte verseift.

O-Benzoylderivat $C_{16}H_{13}O_3N = C_8H_5(CH_3)ON.O.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von Methyl-Oxycumarazin (S. 53) mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von $^1/_4$%iger Kalilauge (C., *B.* **31**, 1598). — Weisses, amorphes Pulver aus $CHCl_3$ + Alkohol. Schmelzp.: 191° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, Eisessig und $CHCl_3$, unlöslich in Aether.

Methyl-Oxynitrocumarazin $C_9H_8O_4N_2 = C_8H_4ON(CH_3)(NO_2)(OH)$. *B.* Durch Eintragen von Methyl-Oxycumarazin (S. 53) in die vierfache Menge Salpetersäure (D: 1,45) unter Kühlung (C., *B.* **31**, 1599). — Schwach orangegelbes, amorphes Pulver, das leicht verharzt. Zersetzt sich bei 75°, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol, Eisessig, Alkali und Alkalicarbonaten.

O-Acetylderivat $C_{11}H_{10}O_5N_2 = C_8H_4ON(CH_3)(NO_2)(O.CO.CH_3)$. *B.* Aus Methyl-Oxynitrocumarazin (s. o.) und Essigsäureanhydrid (C., *B.* **31**, 1600). — Graugelbes Pulver. Schmelzp.: 131° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, Eisessig und $CHCl_3$.

O-Oxybenzalcarbamidsäure $C_8H_7O_3N = HO.C_6H_4.CH{:}N.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Cumarazon (s. u.) mit kaustischen Alkalien (Cebrian, *B.* **31**, 1600). — $Ba.C_8H_5O_3N + 3H_2O$. Grauweiss. Sehr lichtempfindlich.

Anhydrid, Cumarazon $C_8H_5O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O\ \ CO}{CH{:}N}$. *B.* Durch Oxydation von Oxycumarazin (S. 53) oder Methyl-Oxycumarazin (S. 53) mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung (C., *B.* **31**, 1600). — Zersetzt sich oberhalb 70°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Soda. Liefert beim Erhitzen mit kaustischen Alkalien Salze der o-Oxybenzalcarbamidsäure (s. o.).

Phenyl-Oxycumarazin $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O\ \ C(C_6H_5).OH}{CH{:}N}$. *B.* Durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Benzamid und Natriumacetat (Cebrian, *B.* **31**, 1603). — Gelbes, amorphes Pulver. Löslich in Alkali, unlöslich in Alkalicarbonaten und Lösungsmitteln. Liefert beim Erhitzen mit conc. Kalilauge Disalicylaldehyd (S. 57, sub b), Benzoësäure und NH_3.

O-Aethyläther $C_{16}H_{15}O_2N = C_8H_5(C_6H_5)ON(O.C_2H_5)$. Gelblich weisses, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen. Löslich in $CHCl_3$, Alkohol, Eisessig und CS_2 (C., *B.* **31**, 1603).

O-Acetylderivat $C_{16}H_{13}O_3N = C_8H_5(C_6H_5)ON(O.CO.CH_3)$. Weisses, amorphes Pulver. Schmelzp.: 211—212°. Leicht löslich in Eisessig, Essigester und $CHCl_3$, löslich in Alkohol und CS_2, unlöslich in Alkali (C., *B.* **31**, 1603).

Salicylaldehyd und Nitrile. **Verbindung** $C_{18}H_{14}O_2N_2$ (aus Salicylaldehyd und Diacetonitril). *B.* Entsteht als Hauptproduct bei der Einwirkung von Diacetonitril auf Salicylaldehyd in der Kälte (Mohr, *J. pr.* [2] **56**, 139). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 179—180°. Leicht löslich in Benzol, weniger in siedendem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol. Giebt keine Aldehydreaction und keine Färbung mit $FeCl_3$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Monoacetylderivat (farblose Krystalle, Schmelzp.: 170°), mit Eisessig und conc. Salzsäure eine Triacetylverbindung(?) (Gelb. Schmelzp.: 209—210°).

*Salicylaldehyd und Blausäure (*S. 75*). ***Salicylaldehydmethylätherhydrocyanid** $CH_3.O.C_6H_4.CH(OH).CN$ (*S. 75, Z. 12 v. o.*), ***o-Methoxylphenyliminoessigsäurenitril** $[CH_3.O.C_6H_4.CH(CN)]_2NH$ (*S. 75, Z. 19 v. o.*) *und* ***o-Methoxylphenylanilidessigsäurenitril** $CH_3.O.C_6H_4.CH(NH.C_6H_5).CN$ (*S. 75, Z. 25 v. o.*) *sind hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. II, S. 1543 und 1750.*

*Hydrazinderivate des Salicylaldehyds (*S. 75—76*). **o-Oxybenzalhydrazin, Salicylhydrazon** $C_7H_8ON_2$ = $OH.C_6H_4.CH:N.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von 50%iger, wässeriger Hydrazinhydratlösung auf o-Aldehydophenylkohlensäureester (S. 50) in conc., alkoholischer Lösung (CAJAR, *B.* **31**, 2806). — *Darst.* Durch langsames Zufliessenlassen von 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd, gelöst im 20-fachen Gewicht absoluten Alkohols, zu einer Mischung von 1 Mol.-Gew. 50%iger, wässeriger Hydrazinhydratlösung mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols (C., *B.* **31**, 2807). — Rhombische Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol, sehr leicht mit orangegelber Farbe in kalter, verdünnter Kalilauge, fast unlöslich in Ligroïn. Geht beim Uebergiessen mit Mineralsäuren, beim Kochen mit Eisessig, sowie beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Oxybenzalazin (s. u.) über.

***Bis-o-oxybenzal-Hydrazin, o-Oxybenzalazin** $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = $HO.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.OH$ (*S. 75*). *B.* Aus Salicylaldehyd-Semicarbazon (S. 56) durch Erhitzen auf 270° oder durch Kochen mit Eisessig (BORSCHE, *B.* **34**, 4299). Durch mehrtägiges Kochen einer Lösung von o-Oxybenzalaminoguanidin (THIELE, BIHAN, *A.* **302**, 303). Aus Salicylhydrazon (s. o.) beim Uebergiessen mit Mineralsäuren, Erhitzen über den Schmelzpunkt oder Kochen mit Eisessig (CAJAR, *B.* **31**, 2807). Aus Salicylhydrazon und Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung (C.). — Hellgelbe Nadeln (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 213° (C.); 213—214° (B.); 208—210° (TH., B.). Sublimirbar. Leicht löslich in siedendem Chloroform. Reagirt mit Benzoylchlorid nur im siedenden Wasserbade unter Bildung eines Dibenzoylderivats (s. u.) (MINUNNI, CARTA-SATTA, *G.* **29** II, 474). — Das Acetylderivat (Blätter aus Chloroform) schmilzt bei 191° (B.).

Monocarboxäthylderivat $C_{17}H_{16}O_4N_2$ = $HO.C_6H_4.CH:N.N:HC.C_6H_4.O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Salicylhydrazon (s. o.) und o-Aldehydophenylkohlensäureester (S. 50) in Alkohol (C., *B.* **31**, 2808). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 114—115°. In verdünntem, wässerigem Alkali unter Bildung von Oxybenzalazin (s. o.) löslich.

Dicarboxäthylderivat $C_{20}H_{20}O_6N_2$ = $[C_2H_5O_2C.O.C_6H_4.CH:N—]_2$. *B.* Durch Schütteln von o-Aldehydophenylkohlensäureester (S. 50) mit wässeriger Hydrazinsulfatlösung (C., *B.* **31**, 2808). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 109—110°.

Diglykolsäurederivat $C_{18}H_{16}O_6N_2$ = $[HO_2C.CH_2.O.C_6H_4.CH:N—]_2$. Tiefgelbe Nädelchen aus viel siedendem Wasser. Schmelzp.: 222° (unter Zersetzung) (C., *B.* **31**, 2810).

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_6N_2$ = $[CH_3O_2C.CH_2.O.C_6H_4.CH:N—]_2$. Hellgelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 159—160°. Sehr wenig löslich (C., *B.* **31**, 2810).

Dibenzoylderivat des o-Oxybenzal-Azins $C_{28}H_{20}O_4N_2$ = $[C_6H_5.CO.O.C_6H_4.CH:N—]_2$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches von o-Oxybenzalazin (s. o.) mit Benzoylchlorid im siedenden Wasserbade (MINUNNI, CARTA-SATTA, *G.* **29** II, 475). — Gelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 188—189°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol.

Aldazin des Dijodsalicylaldehyds $C_{14}H_8O_2N_2J_4$ = $[C_6H_2J_2(OH)CH:]_2N_2$. *B.* Beim Vermischen von siedender, alkalischer Lösung des Aldehyds (S. 51) mit Hydrazinsulfatlösung (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 205; **59**, 119). — Krystalle aus Benzol. Verkohlt bei 200°, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig.

Tris-o-Oxybenzylidentriaminotrimethylentriamin $OH.C_6H_4.CH:N.N<^{CH_2.N(N:CH.C_6H_4.OH)}_{CH_2.N(N:CH.C_6H_4.OH)}>CH_2$ *s. Hptw. Bd. III, S. 72.*

Bis-o-Oxybenzylidendiaminopentamethylentetramin $C_5H_{10}N_2(:N.N:CH.C_6H_4.OH)_2$ *s. Hptw. Bd. III, S. 72.*

o-Oxybenzalaminoguanidin $C_8H_{10}ON_4$ = $HO.C_6H_4.CH:N.NH.C(:NH).NH_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1223 u. Spl. dazu.*

o-Oxybenzalaminodi-p-tolylguanidin (vgl. Spl. Bd. II, S. 268) $C_{22}H_{22}ON_4$ = $HO.C_6H_4.CH:N.NH.C(:N.C_6H_4.CH_3).NH.C_6H_4.CH_3$. Gelbliche Nadeln aus verdünntem Alkohol. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1072). — Natriumsalz. Gelbe Blättchen aus conc. Natronlauge; wird von Wasser zerlegt.

o-Oxybenzal-Propionylhydrazid $C_{10}H_{12}O_2N_2$ = $C_2H_5.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus Propionylhydrazid und Salicylaldehyd beim Schütteln mit Wasser (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] **64**, 406). — Anisotrope Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 184°.

o-Oxybenzal-Isovalerylhydrazid $C_{12}H_{16}O_2N_2$ = $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. Anisotrope Nädelchen. Schmelzp.: 112° (C., H., *J. pr.* [2] **64**, 413).

o-Oxybenzal-Palmitylhydrazid $C_{23}H_{38}O_2N_2$ = $C_{15}H_{31}.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 104° (C., DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] **64**, 425). In Aether leicht löslich.

o-Oxybenzal-Brenzkatechinkohlensäurehydrazid $C_{14}H_{12}O_4N_2$ = $OH.C_6H_4.CH:N.NH.CO.O.C_6H_4.OH$. *B.* Aus verdünnter, alkoholischer Lösung von Brenzkatechin-

kohlensäurehydrazid mittels Salicylaldehyds (Einhorn, *A.* **300**, 150). — Weisse Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 162°. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ fast schwarz gefärbt.

o-Oxybenzal-Resorcinkohlensäurehydrazid $C_{14}H_{12}O_4N_2$ = $OH.C_6H_4.CH:N.NH.CO.O.C_6H_4.OH$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 185—186°. Sehr leicht löslich in Eisessig und absolutem Alkohol, schwer in Benzol (E., Escales, *A.* **317**, 198). Färbt sich mit $FeCl_3$ grünlich-schwarz.

o-Oxybenzal-Hydrochinonkohlensäurehydrazid $C_{14}H_{12}O_4N_2$ = $OH.C_6H_4.CH:N.NH.CO.O.C_6H_4.OH$. Nädelchen (aus Alkohol + Benzol). Erweicht von 180° an, schmilzt bei ca. 194°, erstarrt und schmilzt dann abermals bei 229—230° (E., Esc., *A.* **317**, 202). Giebt mit $FeCl_3$ grünschwarze Färbung.

Salicylaldehyd-Semicarbazon $C_8H_9O_2N_3$ = $HO.C_6H_4.CH:N.NH.CO.NH_2$. *B.* Durch 12-stdg. Schütteln von Salicylaldehyd mit wässeriger Semicarbazidlösung (Borsche, *B.* **34**, 4299). — Farblose Nädelchen (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 225° (unter Zersetzung). Wird von siedendem Eisessig unter Bildung von o-Oxybenzalazin (S. 55) gelöst. Die Lösung in Alkalien ist intensiv gelb. Beim Erhitzen auf 270° sublimiren, unter Entwickelung von Ammoniak, glänzende Nadeln; als Rückstand hinterbleibt o-Oxybenzalazin. Beim Erhitzen mit Anilin bilden sich, unter Ammoniakentwickelung, o-Oxybenzalazin und symmetrischer Diphenylharnstoff; primäres Product der Reaction ist o-Oxybenzal-Phenylcarbamidsäurehydrazid (s. u.).

o-Oxybenzal-Phenylcarbamidsäurehydrazid, o-Oxybenzal-4-Phenylsemicarbazid $C_{14}H_{13}O_2N_3$ = $NH(C_6H_5).CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Analog dem Benzaldehydderivat (S. 32) (Curtius, Hofmann, *J. pr.* [2] **53**, 529). Durch Erwärmen von 4 g Salicylaldehyd-Semicarbazon (s. o.) mit 20 g Anilin bis zur Lösung (B., *B.* **34**, 4300). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 198—200° (B.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Semicarbazidderivat des o-Aldehydophenylkohlensäureäthylesters (vgl. S. 50) $C_{21}H_{21}O_7N_3$ = $C_2H_5.O_2C.O.C_6H_4.CH:N.NH.CO.N:CH.C_6H_4.O.CO_2.C_2H_5$. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol (Cajar, *B.* **31**, 2806).

o-Oxybenzal-p-Urazin (vgl. Spl. Bd. I, S. 831) $C_9H_8O_3N_4$ = $C_2H_2O_2N_4:CH.C_6H_4.OH$. Weisse Blättchen (Purgotti, Viganò, *G.* **31** II, 558). Schmelzp.: 219°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

S. 76, Z. 7 v. o. statt: „$C_{11}H_{13}N_3S$“ lies: „$C_{11}H_{13}N_3OS$“.

o-Oxybenzal-Semioxamazid $C_9H_9O_3N_3$ = $NH_2.CO.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Semioxamazid (Kerp, Unger, *B.* **30**, 590). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 255° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser und heissem Alkohol.

Tris-o-oxybenzal-Tricarballylsäurehydrazid $C_{27}H_{26}O_6N_6$ = $C_3H_5(CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH)_3$. Mikrokrystallinische Flocken. Schmelzp.: 205—206° (Curtius, Hesse, *J. pr.* [2] **62**, 239).

o-Oxybenzal-m-Brombenzoylhydrazid $C_{14}H_{11}O_2N_2Br$ = $HO.C_6H_4.CH:N.NH.CO.C_6H_4Br$. Nadeln. Schmelzp.: 192° (Curtius, Portner, *J. pr.* [2] **58**, 192).

o-Oxybenzal-Phenylessigsäurehydrazid $C_{15}H_{14}O_2N_2$ = $HO.C_6H_4.CH:N.NH.CO.CH_2.C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°. Schwer löslich in siedendem Aether, unlöslich in Wasser (C., Bötzelen, *J. pr.* [2] **64**, 318).

o-Oxybenzal-Phenylpropionylhydrazid $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $HO.C_6H_4.CH:N.NH.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148,5°. Leicht löslich in Aether, unlöslich in Wasser (C., Jordan, *J. pr.* [2] **64**, 302).

o-Oxybenzal-Mandelsäurehydrazid $C_{15}H_{14}O_3N_2$ = $HO.C_6H_4.CH:N.NH.CO.CH(OH).C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 179° (C., C. Müller, *B.* **34**, 2797).

o-Oxybenzalhydrazinoessigsäure $C_9H_{10}O_3N_2$ = $OH.C_6H_4.CH:N.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht in zwei Modificationen aus Hydrazinoessigsäure und Salicylaldehyd (W. Traube, Hoffa, *B.* **29**, 2729). — Krystalle aus Benzol. — α-Modification. Schmelzp.: 78°. — β-Modification. Schmelzp.: 105°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, kaum löslich in Wasser.

o-Oxybenzalhydrazinobenzylessigsäure $C_{16}H_{16}O_3N_2$ = $OH.C_6H_4.CH:N.NH.CH(C_7H_7).CO_2H$. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (W. Traube, Longinescu, *B.* **29**, 675).

o-Nitrobenzal-o-Oxybenzaldazin $C_{14}H_{11}O_3N_3$ = $NO_2.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus m-Nitrobenzalhydrazin und Salicylaldehyd in Alkohol (Curtius, Lublin, *B.* **33**, 2463). — Hellgelbe Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Aether, Alkohol und Wasser, löslich in Benzol.

*Hydroxylaminderivate des Salicylaldehyds (*S. 76—77*). ***Salicylaldoxim** $C_7H_7O_2N$ = HO.C_6H_4.CH:N.OH (*S. 76*). Physiologische Wirkung: Modica, *C.* **1897** II, 500.

Benzyläthersalicylaldehydoxim $C_{14}H_{13}O_2N$ = HO.N:HC.C_6H_4.O.CH_2.C_6H_5. Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 71,5°. Leicht löslich (Auwers, Walker, *B.* **31**, 3041).

*Salicylaldoximbenzyläther $C_{14}H_{13}O_2N$ (*S. 76*). b) *N-Benzyläther HO.C_6H_4.CH<O:N.CH_2.C_6H_5 (*S. 76*). Lagert sich durch C_2H_5ONa nicht um (Neubaur, *A.* **298**, 194).

Salicylaldoximkohlensäureäthylester $C_{10}H_{11}O_4N$ = HO.C_6H_4.CH:N.O.CO_2.C_2H_5. *B.* Aus Salicylaldoxim (s. o.) und Chlorkohlensäureester (Spl. Bd. I, S. 167) in conc., alkoholischer Lösung (Cajar, *B.* **31**, 2808). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 69,5°.

Glykolsäureesterderivat des Salicylaldoxims, Aldoxim-Phenoxyessigsäureäthylester $C_{11}H_{13}O_4N$ = HO.N:HC.C_6H_4.O.CH_2.CO_2.C_2H_5. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von o-Aldehydophenoxyessigsäure (S. 50) mit Hydroxylaminchlorhydrat in 80%igem Alkohol (C., *B.* **31**, 2811). — Prismen aus wenig Alkohol. Schmelzp.: 80°.

***Benzoylsalicylaldoxim** $C_{14}H_{11}O_3N$ (*S. 77*). a) *Derivat OH.C_6H_4.CH:N.O.CO.C_6H_5 (*S. 77*). Wird von HCl-Gas in der Kälte in Salicylsäurenitril (Spl. Bd. II, S. 893) und Benzoësäure gespalten.

5-Chlorsalicylaldoxim $C_7H_6O_2NCl$ = $C_6H_3Cl(OH)$.CH:N.OH. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 122° (Visser, *Ar.* **235**, 548).

5-Bromsalicylaldoxim $C_7H_6O_2NBr$ = $C_6H_3Br(OH)$.CH:N.OH. Nadeln. Schmelzp.: 129° (Visser, *Ar.* **235**, 554); 125—126° (Auwers, Walker, *B.* **31**, 3042).

5-Jodsalicylaldoxim $C_7H_6O_2NJ$ = $C_6H_3J(OH)$.CH:N.OH. Schmelzp.: 135° (Visser, *Ar.* **235**, 559).

Dijodsalicylaldoxim $C_7H_5O_2NJ_2$ = $C_6H_2J_2(OH)$.CH:N.OH. Nädelchen aus Alkohol. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Verkohlt bei 200° (Seidel, *J. pr.* [2] **59**, 120).

Die Artikel „**Nitrosalicylaldoxim**" *und* „**3,5-Dinitrosalicylaldoxim**", *S. 77, Z. 4—1 v. u. sind zu streichen.*

*Condensationsproducte des Salicylaldehyds (*S. 78*). a) ***Disalicylaldehyd, Parasalicyl** $C_{14}H_{10}O_3$ (*S. 78*). (Die Molekulargrösse $C_{14}H_{10}O_3$ ist kryoskopisch festgestellt.) Mol. Verbrennungswärme bei const. Druck: 1590,3 Cal. (Rivals, *C. r.* **124**, 369; *A. ch.* [7] **12**, 560).

S. 78, Z. 14 v. o. statt: „$C_{14}H_6N_2O_7$" *lies:* „$C_{14}H_8O_7N_2$".

b) ***Verbindung** $C_{14}H_{10}O_3$ = HO.C_6H_4.C(—O—)=C.C_6H_4.OH (?) (*S. 78*). *B.* Beim Zugeben von 1 Gew.-Thl. sublimirten $FeCl_3$ zu 4 Gew.-Thln. Salicylaldehyd (Nencki, Stöber, *B.* **30**, 1772). Durch Erhitzen von Methyl- oder Phenyl-Oxycumarazin (S. 53, 54) mit conc. Kalilauge auf 150°, neben NH_3 und Essigsäure bezw. Benzoësäure (Cebrian, *B.* **31**, 1601, 1603).

2) ****m-Oxybenzaldehyd*** (*S. 79—81*). *B.* Durch Hydrolyse des Glykosids Salinigrin (Spl. zu Bd. III, S. 609) (Jowett, *Soc.* **77**, 707). — Schmelzp.: 108° (corr.). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **30**, 300; **32**, 48. Durch andauerndes Chloriren in Eisessig entsteht Aldehydotrichlorchinondichlorid (S. 63) (Biltz, Kammann, *B.* **34**, 4118). Bei der Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung des Aldehyds entsteht Tetrabrom-m-Oxydihydrobenzaldehyd (S. 48) (Höchster Farbw., D.R.P. 68583; *Frdl.* **III**, 66). m-Oxybenzaldehyd kuppelt nicht mit Diazobenzol (Borsche, Bolser, *B.* **34**, 2094, 2097). Ueber Triphenylmethanfarbstoffe aus m-Oxybenzaldehyd mit secundären, tertiären Aminen, sowie Sulfonsäuren derselben vgl.: H. F., D.R.P. 46384, 69199, 71156, 74014; *Frdl.* **II**, 31; **III**, 159—161; Cassella & Co., D.R.P. 73717; *Frdl.* **III**, 158; Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 77135; *Frdl.* **IV**, 190.

***m-Oxybenzalacetalamin** $C_{13}H_{19}O_3N$ = HO.C_6H_4.CH:N.CH_2.$CH(O.C_2H_5)_2$ (*S. 79*). *B.* {....(Fritsch, ...)}; D.R.P. 86561; *Frdl.* **IV**, 1151).

m-Oxybenzalanilin $C_{13}H_{11}ON$ = HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_5. Mikroskopische Prismen und Täfelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 90,5—91° (Bamberger, Müller, *A.* **313**, 112); 92—93° (Bayer & Co., D.R.P. 105006; *C.* **1899** II, 1078). Leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer in Ligroïn und Wasser, sehr wenig in kaltem Benzol.

m-Oxybenzal-p-Toluidin $C_{14}H_{13}ON$ = HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_3. Blättchen vom Schmelzp.: 129° (aus Chloroform und Ligroïn) (B. & Co., D.R.P. 105006; *C.* **1899** II, 1078).

***3-Methoxybenzaldehyd** $C_8H_8O_2 = CH_3O.C_6H_4.CHO$ (*S. 79*). *B.* Durch Schütteln einer Lösung von m-Oxybenzaldehyd in Normalkali mit CH_3J bei 100° (PSCHORR, JÄCKEL, *B.* **33**, 1826).

***m-Methoxybenzalacetalamin** $C_{14}H_{21}O_3N = CH_3O.C_6H_4.CH:N.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$ (*S. 79*). Kp_{15}: 191° (FRITSCH, D.R.P. 85566; *Frdl.* **IV**, 1149).

***m-Aethoxybenzaldehyd** $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.CHO$ (*S. 79*). Oel. Kp_{760}: 245,5°. Flüchtig mit Wasserdampf (Höchster Farbw., D.R.P. 46384; *Frdl.* **II**, 34).

***m-Aethoxybenzalacetalamin** $C_{15}H_{23}O_3N = C_2H_5.O.C_6H_4.CH:N.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$ (*S. 79*). Kp_{35}: 220° (FRITSCH, D.R.P. 85566; *Frdl.* **IV**, 1149).

2,4,6-Trichlor-m-Oxybenzaldehyd $C_7H_3O_2Cl_3 = (HO)^3C_6HCl_3^{2,4,6}(CHO)^1$. Weisse Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 115—116°. Leicht löslich; sehr wenig löslich in Ligroïn (KRAUSE, *B.* **32**, 123).

2,4,5,6-Tetrachlor-m-Oxybenzaldehyd $C_7H_2O_2Cl_4 = (HO)C_6Cl_4.CHO$. *B.* Aus Aldehydotrichlorchinondichlorid (S. 63) in Eisessig durch Reduction mit $SnCl_2$ + HCl bei 50° (BILTZ, KAMMANN, *B.* **34**, 4123). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 189—190°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Natronlauge sowie Sodalösung. Wird aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure wieder ausgefällt.

Aethyläther $C_9H_6O_2Cl_4 = (C_2H_5.O)C_6Cl_4.CHO$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 67—68° (B., K.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetylderivat $C_9H_4O_3Cl_4 = (C_2H_3O.O)C_6Cl_4.CHO$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 111—112° (B., K.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

Brom-m-Oxybenzaldehyd $C_7H_5O_2Br = HO.C_6H_3Br.CHO$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf m-Oxybenzaldehyd (BAUM, D.R.P. 82078; *Frdl.* **IV**, 134). — Schmelzp.: 40—45°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

2,4,6-Tribrom-m-Oxybenzaldehyd $C_7H_3O_2Br_3 = HO.C_6HBr_3.CHO$. Gelblichweisse Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp.: 119°. Leicht löslich (KRAUSE, *B.* **32**, 122).

***Nitrooxybenzaldehyd** $C_7H_5O_4N = C_6H_3(NO_2)(OH).CHO$ (*S. 79—80*). *Darst. des *2-Nitro- und *6-Nitro-Derivats.* 1 Thl. m-Oxybenzaldehyd wird in 10 Thln. ca. 35° warmer Salpetersäure (D: 1,1) eingetragen; gegen Schluss der Reaction beugt man durch Einwerfen von Eis einer Erwärmung der Masse über 60° vor; die Lösung wird in 5 Thle. Wasser eingegossen und der Niederschlag mit heissem Chloroform, welches den grössten Theil des 2-Nitroderivates löst, kurze Zeit ausgezogen; das Ungelöste wird in heissem Wasser aufgenommen, die Lösung auf 50° abgekühlt und die sich abscheidende 2-Nitroverbindung abfiltrirt; aus dem Filtrat krystallisirt reines 6-Nitroderivat (PSCHORR, SEIDEL, *B.* **34**, 4000).

4-Amino-3-Methoxybenzaldehyd $C_8H_9O_2N = (CH_3.O)^3C_6H_3(NH_2)^4(CHO)^1$. *B.* Aus o-Anisidinalloxan (Spl. Bd. II, S. 1164) durch Einwirkung heisser, conc. Schwefelsäure (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 108026; *C.* **1900** I, 1114). Aus o-Anisidin, Tolylhydroxylaminsulfonsäure und Formaldehyd, analog dem Monomethylaminobenzaldehyd (S. 12 bis 13) (GEIGY & Co., D.R.P. 103578; *C.* **1899** II, 927). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 101—102° (B. & S.); 98° (G. & Co.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 172—174° (unter Zersetzung).

4-Amino-3-Aethoxybenzaldehyd $C_9H_{11}O_2N = C_2H_5O.C_6H_3(NH_2).CHO$. Schmelzpunkt: 67° (G. & Co., 103578; *C.* **1899** II, 927).

S. 80, Z. 4 v. u. statt: „98—99°" lies: „95—97°".

m-Oxybenzaldehydsulfonsäure $C_7H_6O_5S = HO.C_6H_3(SO_3H).CHO$. a) ***4-Sulfonsäure.*** *B.* Durch Eintragen von Diazobenzaldehydsulfonsäureanhydrid in siedende, verdünnte Schwefelsäure (E. u. H. ERDMANN, *A.* **294**, 381; D.R.P. 64736; *Frdl.* **III**, 157). — $Na.C_7H_5O_5S + 2H_2O$. Prismen. Schwer löslich.

Methyläthersäure $C_8H_8O_5S = (CH_3.O)^3C_6H_3(SO_3H)^4(CHO)^1$. *B.* Aus der m-Aminobenzaldehyd-p-Sulfonsäure durch Diazotiren und Kochen der sehr wenig löslichen Diazoverbindung mit Methylalkohol (E. u. H. E., *A.* **294**, 381). — $Na.C_8H_7SO_5 + 4H_2O$. — $K.C_8H_7SO_5 + H_2O$.

b) ***6-Sulfonsäure.*** *B.* Durch Sulfuriren von m-Oxybenzalanilin (S. 57) oder analogen Verbindungen und Spalten der erhaltenen Sulfonsäuren (BAYER & Co., D.R.P. 105006; *Frdl.* **V**, 137). — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser und 80%igem Alkohol.

Aldazin des m-Methoxybenzaldehyds $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (CH_3.O.C_6H_4.CH:N-)_2$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 152° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 944).

m-Oxybenzaldehydsemicarbazon $C_8H_9O_2N_3 = HO.C_6H_4.CH:N.NH.CO.NH_2$. Gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 198° (BORSCHE, BOLSER, *B.* **34**, 2097).

***m-Oxybenzaldoxim** $C_7H_7O_2N$ = HO.C_6H_4.CH:NOH (*S. 81, Z. 6 v. o. irrthümlich als Salicylaldoxim bezeichnet*). *B.* Aus m-Oxybenzaldehyd-Phenylhydrazon durch Hydroxylaminchlorhydrat in Alkohol (FULDA, *M.* **23**, 912). — Die bei 87—88° schmelzenden Krystalle gehen bei wiederholtem Umkrystallisiren in Nadeln vom Schmelzp.: 138° (corr.) über (JOWETT, *Soc.* **77**, 710).

2,4,6-Trichlor-3-Oxybenzaldoxim $C_7H_4O_2NCl_3$ = OH.C_6HCl_3.CH:N.OH. Nadeln. Schmelzp.: 170° (KRAUSE, *B.* **32**, 123).

2,4,5,6-Tetrachlor-3-Oxybenzaldoxim $C_7H_3O_2NCl_4$ = OH.C_6Cl_4.CH:N.OH. Weisse Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 194—195°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform (BILTZ, KAMMANN, *B.* **34**, 4125).

2,4,6-Tribrom-3-Oxybenzaldoxim $C_7H_4O_2NBr_3$ = HO.C_6HBr_3.CH:N.OH. *B.* Bei der Oximirung des Aldehyds (S. 58), neben geringen Mengen eines bei 226° schmelzenden Körpers (K., *B.* **32**, 122). — Krystalle aus Eisessig oder Xylol. Schmelzp.: 186°.

S. 81, S. 15 v. o. statt: „**Nitrosalicylaldoxim**" *lies:* „**Nitro-m-Methoxybenzaldoxim**".

3) ***p-Oxybenzaldehyd*** (*S. 81—88*). *V.* Im gelben und rothen Xanthorrhoeaharz (TSCHIRSCH, HILDEBRAND, *C.* **1897** I, 421). — *B.* Durch Condensation von Formaldehyd, Phenol und p-Tolylhydroxylamin-m-Sulfonsäure und Spaltung des Condensationsproductes (GEIGY & Co., D.R.P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Aus p-Oxyphenylglyoxylsäure durch Kochen mit Dimethylanilin (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 948). — *Darst.* Durch 4-stdg. Einleiten von HCl in ein auf 40° erwärmtes Gemisch von 20 g Phenol, 20 g wasserfreier Blausäure und 30 g Benzol, welches in einer Kältemischung mit 30 g $AlCl_3$ versetzt wurde (Ausbeute ca. 30 % der Theorie) (GATTERMANN, BERCHELMANN, *B.* **31**, 1766; D.R.P. 101333; *C.* **1899** I, 960). Aus p-Aminobenzaldehyd durch Diazotiren in salzsaurer Lösung (WALTHER, BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] **57**, 538). Aus p-Oxybenzaldehyd-Triacetat (S. 60) durch Kochen mit Säuren (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 357). — p-Oxybenzaldehyd verhält sich beim Titriren wie Salicylaldehyd (vgl. S. 49) (ASTRUC, MURCO, *C. r.* **131**, 943). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 300; **32**, 48. Molekulare Verbrennungswärme (const. Druck): 793,3 Cal. (DELÉPINE, RIVALS, *C. r.* **129**, 521). Bildet mit SO_2Cl_2 3-Chlor-4-Oxybenzaldehyd (S. 60) (PERATONER, *G.* **28** I, 235). Liefert durch Jod und HgO in wässerig-alkoholischer Lösung fast nur ein Dijodderivat (S. 60) (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 205).

S. 81, Z. 31 v. u. nach: „63" füge hinzu: „, 213".

***Methyläther, Anisaldehyd** $C_8H_8O_2$ = CH_3.O.C_6H_4.CHO (*S. 81—82*). *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Anisol und wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzen des Reactionsproductes durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (GATTERMANN, *B.* **31**, 1151; D.R.P. 99568; *C.* **1899** I, 461). Durch Oxydation von Esdragol oder Anethol mit Ozon (OTTO, VERLEY, D.R.P. 97620; *C.* **1898** II, 693). — *Darst.* 1 Thl. Anethol wird in 2 Thln. Eisessig gelöst, mit 3,5 Thln. Salpetersäure (14° Bé.) wenig erwärmt und nach Verlauf der bald eintretenden ersten Reaction 1/2 Stunde stärker erhitzt. Ausbeute: 69—70 % (LABBÉ, *Bl.* [3] **21**, 1076). — Oberflächenspannung und Viscosität: JEANCARD, SATIE, *Bl.* [3] **25**, 521). D^4_4: 1,1343. D^{15}_{15}: 1,1260. D^{25}_{25}: 1,1197. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1242. Molekulare Verbrennungswärme: 967,3 Cal. (const. Druck); 966,3 Cal. (const. Vol.) (DELÉPINE, *C. r.* **126**, 343). Mit Benzaldehydhydrocyanid + HCl-Gas + Aether entsteht salzsaures β-Phenyl-μ-Methoxyphenyloxazol und Methoxybenzyliden-Mandelsäureamid; analog ist die Reaction mit Anisaldehydhydrocyanid. Wird durch Jod und Jodsäure unter Druck in Monojodanisaldehyd und Jodanissäure umgewandelt (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 206). Wird im Licht durch Alkohol in Hydroanisoïn verwandelt (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 100).

S. 82, Z. 5 v. o. statt: „286" lies: „268".

Anisaldehydphosphorsäure CH_3.O.C_6H_4.COH + H_3PO_4. *B.* Durch Schütteln von Anisaldehyd mit Orthophosphorsäure (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1135). — Farblose Nadeln. Leicht löslich in Aether. Wird durch Wasser zersetzt.

Anisaldehydäthylenthionaminsäuure $C_{10}H_{16}O_4N_2S$ = $(H_2N)C_2H_4$.N(SO_2H).CH(OH).C_6H_4.O.CH_3. *B.* Durch Zusatz von Anisaldehyd zu einer alkoholischen Lösung von schwefligsaurem Aethylendiamin (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* 30, 1012). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 166°.

Anisaldehyddimethylacetal $C_{10}H_{14}O_3$ = CH_3O.C_6H_4.CH(O.CH_3)$_2$. *B.* Aus Anisaldehyd (s. o.) und salzsaurem Formiminomethyläther in stark gekühltem Methylalkohol (CLAISEN, *B.* **31**, 101). Beim 60-stdg. Erhitzen von Anisaldehyd mit der vierfachen Menge 10 %iger methylalkoholischer Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3058). — Farbloses Oel, das in fester CO_2 + Aether zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt.

Kp_{764}: 253° (corr.) (E. F., G.). Kp: 249—250° (CL.). Riecht angenehm. D: 1,079 (CL.). D^{14}: 1,078 (E. F., G.).

Anisaldehyddiäthylacetal $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Anisaldehyd (S. 59) und salzsaurem Formiminoäthyläther in stark gekühltem Alkohol (CL., *B.* **31**, 101). — Oel. Kp: 261—263°. D: 0,9908.

***p-Aethoxybenzaldehyd** $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.CHO$ (*S. 82, Z. 23 v. o.*). *Darst.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Phenetol und wasserfreier HCN bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzen des Reactionsproductes durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (GATTERMANN, *B.* **31**, 1151). — *Darst.:* HILDESHEIMER, *M.* **22**, 499 Anm. — Krystallbrei. Schmelzp.: 13—14°; Kp_{20}: 139—140° (H.). Kp: 255—256° (v. KOSTANECKI, SCHNEIDER, *B.* **29**, 1892).

***p-Acetoxybenzaldehyd** $C_9H_8O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CHO$ (*S. 82, Z. 29 v. o.*). *B.* Beim Kochen von p-Oxybenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid (RICHTER, *B.* **34**, 4293). — Kp: 264—265°.

***p-Oxybenzaldehydtriacetat** $C_{13}H_{14}O_6 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH(O.C_2H_3O)_2$ (*S. 82, Z. 33 v. o.*). *B.* Man oxydirt 5 g p-Kresylacetat, das in einer Mischung aus 80 g Acetanhydrid, 50 g Eisessig und 15 g H_2SO_4 gelöst ist, bei +5—10° mittels 10 g Chromsäure (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 357). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 93—94°.

Anisaldehyd-Bis-α-cyanobenzylacetal $C_{24}H_{20}O_3N_2 = CH_3.O.C_6H_4.CH[O.CH(CN).C_6H_5]_2$. *B.* Durch Einwirkung von 100 g alkoholischer Salzsäure auf ein Gemisch von 35 g Benzaldehydcyanhydrin mit 17 g Anisaldehyd (S. 59) (STOLLÉ, *B.* **35**, 1591). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 224°.

*Substitutionsproducte des p-Oxybenzaldehyds (*S. 82—83*). ***3-Chlor-4-Oxybenzaldehyd** $C_7H_5O_2Cl = HO.C_6H_3Cl.CHO$ (*S. 82*). *B.* Aus o-Chlorphenol, analog dem p-Oxybenzaldehyd (S. 59) (GEIGY, D.R.P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Aus p-Oxybenzaldehyd und SO_2Cl_2 (PERATONER, *G.* **28** I, 235).

Methyläther, 3-Chlor-4-Methoxybenzaldehyd $C_8H_7O_2Cl = CH_3.O.C_6H_3Cl.CHO$. *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von o-Chloranisol mit wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzen des Reactionsproductes durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (GATTERMANN, *B.* **31**, 1151). — Schmelzp.: 53°.

3,5-Dichlor-4-Oxybenzaldehyd $C_7H_4O_2Cl_2 = OH.C_6H_2Cl_2.CHO$. *B.* Beim Einleiten unter Erwärmen von trocknem Chlor in die Lösung von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd in 5 Thln. Eisessig (AUWERS, REIS, *B.* **29**, 2356). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 156°.

***3-Brom-4-Oxybenzaldehyd** $C_7H_5O_2Br = HO.C_6H_3Br.CHO$ (*S. 82—83*). *B.* Aus o-Bromphenol, analog dem p-Oxybenzaldehyd (S. 59) (GEIGY, D.R.P. 105798; *C.* **1900** I, 523).

S. 83, Z. 8 v. o. statt: „195°" lies: „135°".

***Methyläther, Bromanisaldehyd** $C_8H_7O_2Br = CH_3.O.C_6H_3Br.CHO$ (*S. 83*). Nadeln aus Natronlauge. Schmelzp.: 52° (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 198).

***3-Jod-4-Oxybenzaldehyd** $C_7H_5O_2J = HO.C_6H_3J.CHO$ (*S. 83*). *B.* Aus o-Jodphenol, analog dem p-Oxybenzaldehyd (S. 59) (GEIGY, D.R.P. 105798; *C.* **1900** I, 523).

Methyläther, 3-Jodanisaldehyd $C_8H_7O_2J = CH_3.O.C_6H_3J.CHO$. *B.* Durch Jodirung des Anisaldehyds (S. 59) bei 100° in Gegenwart von Jodsäure (SEIDEL, *J. pr.* [2] **59**, 141). — Quadratische Säulen oder Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 106,5—107°. Löslich in Benzol und Aether, sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

***3,5-Dijod-4-Oxybenzaldehyd** $C_7H_4O_2J_2 = HO.C_6H_2J_2.CHO$ (*S. 83*). *B.* Aus dem Aldehyd durch Jod und HgO in wässerigem Alkohol (S., *J. pr.* [2] **57**, 205). — Schmelzpunkt: oberhalb 190°. Mit Aceton + Natronlauge entsteht 3,5-Dijod-4-Oxybenzylidenaceton. — $Ag.C_7H_3O_2J_2$. Pulveriger Niederschlag (PAAL, MOHR, *B.* **29**, 2303).

***3-Nitro-4-Oxybenzaldehyd** $C_7H_5O_4N = HO.C_6H_3(NO_2).CHO$ (*S. 83*). *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Oxybenzaldehyd (PINNOW, KOCH, *B.* **30**, 2857 Anm.). Aus salzsaurem p-Aminobenzaldehyd, gelöst in heissem Wasser unter Zusatz von HNO_3, durch Diazotirung (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 119; W., BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] **57**, 539). Beim Erhitzen von 4-Chlor-3-Nitrobenzaldehyd mit Kaliumacetat oder Sodalösung auf 140—150°, bezw. beim Kochen mit der berechneten Menge Kalilauge (H. ERDMANN, D.R.P. 60077; *Frdl.* **III**, 64). — Schmelzp.: 142° (E.); 131—133° (W., B.); 141-bis 142° (AUWERS, RÖHRIG, *B.* **30**, 996). Liefert mit Aceton und NaOH keinen hydroxylirten Indigo (W., B.).

***Methyläther, 3-Nitro-4-Methoxybenzaldehyd, 3-Nitroanisaldehyd** $C_8H_7O_4N = CH_3.O.C_6H_3(NO_2).CHO$ (*S. 83*). *B.* Durch Kochen von 4-Chlor-3-Nitrobenzaldehyd mit Natriummethylat und Methylalkohol, bezw. methylalkoholischer Kalilauge (E., D.R.P. 60077; *Frdl.* **III**, 64). — Schmelzp.: 85°.

*p-Oxybenzaldehyd und Basen (*S. 84—85*). *Verbindungen aus Anisaldehyd, Basen und schwefliger Säure s. auch Hptw. Bd. III, S. 82 u. Spl. Bd. III, S. 59.*

p-Methoxybenzalimid-Chlorhydrat $C_8H_9ON.HCl = CH_3.O.C_6H_4.CH:NH.HCl$. *B.* Aus Phenyldithiobiazolon-p-Methoxybenzalsulfim (s. Spl. zu Bd. IV, S. 684) durch alkoholische Salzsäure (BUSCH, WOLFF, *J. pr.* [2] **60**, 201). — Nädelchen. Schmelzp.: 175—176°.

***Anishydramid** $C_{24}H_{24}O_3N_2 = (CH_3.O.C_6H_4.CH)_3N_2$ (*S. 84*). Molekulare Verbrennungswärme bei const. Druck: 3042,8 Cal. (DELÉPINE, *C. r.* **126**, 343).

***Anisin** $C_{24}H_{24}O_3N_2 + H_2O$ (*S. 84, Z. 9 v. u.*). Schmelzp.: 101°. Das wasserfreie Product krystallisirt aus Benzol in kleinen Krystallen vom Schmelzp.: 109°. Molekulare Verbrennungswärme bei const. Druck: 3026,6 Cal. (D., *C. r.* **126**, 343).

p-Oxybenzaldehydanilin $C_{13}H_{13}O_2N = HO.C_6H_4.CH(OH).NH.C_6H_5$. *B.* Durch Eintragen des Chlorhydrats (s. u.) in verdünnte Sodalösung bei 0° (DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 991). — Schmelzp.: 170—175°. Zersetzt sich an der Luft allmählich in p-Oxybenzalanilin (Hptw. Bd. III, S. 85, Z. 5 v. o.) und Wasser.

Chlorhydrat $C_{13}H_{14}O_2NCl = HO.C_6H_4.CH(OH).NH.C_6H_5 + HCl$. *B.* Analog der Orthoverbindung (S. 52, Z. 8 v. o.) (D., Z., *B.* **35**, 991). — Hellgelbe Nadeln (aus 20%iger Salzsäure). Schmelzp.: 215—217°. Beständiger als die Orthoverbindung. — Platindoppelsalz. Dunkelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 208—210°.

3-Brom-4-Oxybenzalanilin $HO.C_6H_3Br.CH:N.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. III, S. 83.*

3-Jod-4-Methoxybenzalanilin $C_{14}H_{12}ONJ = CH_3.O.C_6H_3J.CH:N.C_6H_5$. *B.* Beim Abkühlen der conc. Lösung von 3-Jodanisaldehyd (S. 60) und Anilin in verdünntem Alkohol (SEIDEL, *J. pr.* [2] **59**, 146). — Mikroskopische, weisse Krystalle. Schmelzp.: 107—108°.

3,5-Dijod-4-Oxybenzalanilin $C_{13}H_9ONJ_2 = HO.C_6H_2J_2.CH:N.C_6H_5$. Dunkelviolette Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 166° (S., *J. pr.* [2] **57**, 205). Rothe Krystalle aus Essigester. Krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O (metallisch-violett-glänzende Tafeln oder Schuppen). Schmelzp.: 169° (PAAL, MOHR, *B.* **29**, 2304). Leicht löslich in Essigester, Benzol und verdünnten Alkalien. Die Lösungen sind intensiv gelb gefärbt.

3,5-Dijod-4-Oxybenzal-p-Nitranilin $C_{13}H_8O_3N_2J_2 = HO.C_6H_2J_2.CH:N.C_6H_4.NO_2$. *B.* Beim Eindampfen der alkoholischen Lösungen des Aldehyds (S. 60) und von p-Nitranilin (S., *J. pr.* [2] **59**, 129). — Zinnoberrothes Pulver. Schmelzp.: 210°. Löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol.

3,5-Dijod-4-Oxybenzal-p-Toluidin $C_{14}H_{11}ONJ_2 = OH.C_6H_2J_2.CH:N.C_7H_7$. Metallischglänzende, blaue Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 189° unter Zersetzung (P., M., *B.* **29**, 2305); 190° (S., *J. pr.* [2] **57**, 205). Leicht löslich in Benzol und Essigester.

3,5-Dijod-4-Oxybenzalnaphtylamin $C_{17}H_{11}ONJ_2 = OH.C_6H_2J_2.CH:N.C_{10}H_7$. a) ***α-Naphtylaminderivat.*** *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 3,5-Dijod-4-Oxybenzaldehyd (S. 60) mit α-Naphtylamin + Alkohol (P., M., *B.* **29**, 2305). — Orangefarbene Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, schwer in Ligroïn.

b) ***β-Naphtylaminderivat.*** Rothe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 165°. Schwerer löslich, als das α-Derivat (P., M.).

4-Oxybenzal-1-Chlor-2-Naphtylamin $C_{17}H_{12}ONCl = HO.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_6Cl$. *B.* Aus Oxybenzaldehyd und Chlornaphtylamin (MORGAN, *Soc.* **77**, 1218). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 191°. — Das Hydrocyanid bildet Platten aus Benzol (Schmelzp.: 151—152°).

4-Oxybenzal-1-Brom-2-Naphtylamin $C_{17}H_{12}ONBr = HO.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_6Br$. *B.* Aus Oxybenzaldehyd und Bromnaphtylamin (M., *Soc.* **77**, 1216). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 189—190°.

4-Oxybenzal-p-Tolylhydrylamin $C_{22}H_{21}ON = (CH_3.C_6H_4)_2CH.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus p-Tolhydrylamin und p-Oxybenzaldehyd (GATTERMANN, SCHNITZSPAHN, *B.* **31**, 1773). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 187—188°.

Anisal-p-Anisidin $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.OCH_3$. Weisse Blättchen. Schmelzp.: 142° (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 832).

Anisaldehydderivat des 2,4′-Diamino-5-Oxybiphenyls $C_{28}H_{24}ON_2 = CH_3.O.C_6H_4.CH:N.C_6H_3(OH).C_6H_4.N:CH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus Diaminooxybiphenyl und Anisaldehyd in alkoholischer Lösung (JACOBSON, TIGGES, *A.* **303**, 346). — Hellgelbe Nädelchen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 184—185°. Fast unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Benzol.

Anisaldehydderivat des 2,4-Diamino-5-Aethoxybiphenyls $C_{30}H_{28}O_3N_2 = CH_3.O.C_6H_4.CH:N.C_6H_3(O.C_2H_5).C_6H_4.N:CH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch Aethylirung des Anisaldehydderivats des Diaminooxybiphenyls (s. o.) in alkoholischer Lösung mittels Aethylbromid und Natriumäthylat (J., T., *A.* **303**, 349). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol).

Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroïn. Wird durch verdünnte Schwefelsäure in Anisaldehyd und Diaminoäthoxybiphenyl (Aethoxydiphenylin) gespalten.

p-Oxybenzaldehyd und Säureamide. **4-Methoxybenzalmandelsäureamid** $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5.CH(OH).CO.N:CH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Entsteht neben β-Phenyl-μ-Methoxyphenyloxazol beim Sättigen (unter Kühlung) eines Gemisches aus 15 g Anisaldehyd (S. 59), 15 g Benzaldehydhydrocyanid, 100 g absolutem Alkohol mit HCl-Gas (Minovici, *B.* **29**, 2099); man verdunstet die von β Phenyl-μ-Methoxyphenyloxazol abfiltrirte ätherische Lösung bei 8°. — Krystalle aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 182°. Unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn. Zerfällt mit verdünnten Alkalien bei 180° in NH_3, Anisaldehyd und Mandelsäure.

*Hydrazinderivate des p-Oxybenzaldehyds (*S. 86*). **4-Oxybenzalaminoguanidin** (vgl. Spl. Bd. I, S. 638) $C_8H_{10}ON_4 + H_2O = OH.C_6H_4.CH:N.NH.C(:NH)NH_2 + H_2O$. Tafeln aus Wasser oder Alkohol. Schmelzp.: 204° (Thiele, Bihan, *A.* **302**, 304). — Nitrat $C_8H_{10}ON_4.HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 216°.

p-Oxybenzalbrenzkatechinkohlensäurehydrazid $C_{14}H_{12}O_4N_2 + H_2O = OH.C_6H_4.CH:N.NH.CO.O.C_6H_4.OH + H_2O$. *B.* Aus Brenzkatechinkohlensäurehydrazid (Spl. Bd. II, S. 550) und p-Oxybenzaldehyd in alkoholischer Lösung (Einhorn, *A.* **300**, 150). — Farblose Blättchen aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit $FeCl_3$ keine Farbenreaction.

p-Methoxybenzalbrenzkatechinkohlensäurehydrazid $C_{15}H_{14}O_4N_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.NH.CO.O.C_6H_4.OH$. *B.* Aus dem Benzkatechinkohlensäurehydrazid (Spl. Bd. II, S. 550) mittels Anisaldehyds (S. 59) (E., *A.* **300**, 151). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 192°.

p-Oxybenzaldehyd-Semicarbazon $C_8H_9O_2N_3 = OH.C_6H_4.CH:N.NH.CO.NH_2$. Gelbliches Krystallpulver (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 223—225° (Borsche, Bolser, *B.* **34**, 2098).

*Hydroxylaminderivate des p-Oxybenzaldehyds (*S. 86—88*).

S. 86, Z. 26 v. u. statt: „Bach" lies: „Lach".

N-Benzyl-4-Oxyisobenzaldoxim $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5.CH_2.N\langle O \rangle CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus p-Oxybenzaldehyd und β-Benzylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 304) (Neubauer, *A.* **298**, 193). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 203°. Unlöslich in Aether und Benzol. Lagert sich durch $C_2H_5.ONa$ nicht um.

3,5-Dichlor-4-Oxybenzaldoxim $C_7H_5ONCl_2 = OH.C_6H_2Cl_2.CH:N.OH$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 185° (Auwers, Reis, *B.* **29**, 2357). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, fast unlöslich in Ligroïn. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat des 3,5-Dichlor-p-Oxybenzonitrils (Spl. Bd. II, S. 910).

*S. 86, Z. 14 v. u. hinter „Paal" schalte ein: „B. **28**, 2410".*

3,5-Dijod-4-Oxybenzaldoxim $C_7H_5O_2NJ_2 = OH.C_6H_2J_2.CH:N.OH$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 203° (Paal, Mohr, *B.* **29**, 2303); 192° (A., R., *B.* **29**, 2357); 210° (unter Zersetzung) (Seidel, *J. pr.* [2] **57**, 205). Schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol, Eisessig und Benzol.

3-Nitro-4-Oxybenzaldoxim $C_7H_6O_4N_2 = OH.C_6H_3(NO_2).CH:N.OH$. Prismen oder Nadeln aus Chloroform + absolutem Alkohol. Schmelzp.: 169° (A., Röhrig, *B.* **30**, 996). Schwer löslich in Ligroïn. Geht bei 2-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Acetylderivat des 3-Nitro-4-Oxybenzonitrils (Spl. Bd. II, S. 912) über.

***Anisaldoxim** $C_8H_9O_2N$ (*S. 86—87*). Verhalten gegen NH_3 in Toluol: Hantzsch, Dollfus, *B.* **35**, 242, 2725. a) *α-Derivat, Anisantialdoxim $\begin{matrix} CH_3.O.C_6H_4.CH \\ HO.N \end{matrix}$ (*S. 86*). *Darst.*: Bamberger, Scheutz, *B.* **34**, 2024 Anm. — Schmelzp.: 63° (Carveth, *C.* **1899** II, 1015). Brechungsvermögen: Brühl, *B.* **29**, 2906. Bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure entstehen Anissäure (Spl. Bd. II, S. 906), Anissäurenitril (Spl. Bd. II, S. 908), Anishydroxamsäure (Spl. Bd. II, S. 909), Anisaldehyd (S. 59) und p-Methoxyphenylnitromethan (Ba., Sch.). — *Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit bei 8°: Gerilowski, Hantzsch, *B.* **29**, 748.

b) *β-Derivat, Anissynaldoxim $\begin{matrix} CH_3.O.C_6H_4.CH \\ N.OH \end{matrix}$ (*S. 87*). Schmelzp.: 132° (C., *C.* **1899** II, 1015). Brechungsvermögen: Br., *B.* **29**, 2906. Durch längeres Erhitzen auf 100° mit Alkohol, Aceton, Benzol und Petroleumäther erfolgt langsame Umwandlung in das Antioxim (s. o.).

N-Mesityläther des Anisaldoxims $C_{17}H_{19}O_2N = CH_3.O.C_6H_4.CH.N.C_6H_2(CH_3)_3$ (CH und N über O verbunden). Nadeln. Schmelzp.: 152—152,5° (BAMBERGER, RISING, *B.* **33**, 3631).

S. 87, Z. 4 v. u. statt: „Tolylderivat" lies: „p-Tolylderivat".

***α*-Anisaldoximbenzoat** $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3.O.C_6H_4.CH:N.O.C_7H_5O$ (*S. 88*). Wird von HCl-Gas in Anissäurenitril (Spl. Bd. II, S. 908) und Benzoësäure zerlegt.

3-Jodanisaldoxim (vgl. S. 60) $C_8H_8O_2NJ = CH_3.O.C_6H_3J.CH:N.OH$. Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 129—130° (S., *J. pr.* [2] **59**, 145).

S. 88, Z. 17 v. o. statt: „$C_9H_{11}NO$" lies: „$C_9H_{11}O_2N$".

Oxim des p-Oxybenzaldehydbenzyläthers (vgl. Hptw. Bd. III, S. 82, Z. 24 v. o.) $C_{14}H_{13}O_2N = HO.N:HC.C_6H_4.O.CH_2.C_6H_5$. Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 110—111,5° (A., WALKER, *B.* **31**, 3042).

4) ***1-Methylalcyclohexadiën(1,4)-on(3)*** $\begin{matrix}CH.CO.CH\\ \ddot{}\quad\quad\ddot{}\\ CH.CH_2.C.CHO\end{matrix}$. **2,4,5,6,6-Pentachlorderivat, Aldehydo-Trichlorchinondichlorid** $C_7HO_2Cl_5 = \begin{matrix}CCl.CO.CCl\\ \ddot{}\quad\quad\ddot{}\\ CCl.CCl_2.C.CHO\end{matrix}$. *B.* Durch längeres, wiederholtes Einleiten von Chlor in eine Lösung von 30 g m-Oxybenzaldehyd (S. 57) in 100 g Eisessig und 10 g Wasser (BILTZ, KAMMANN, *B.* **34**, 4119). — Gelbglänzende Tafeln aus Eisessig. Schmelzp.: 137—138°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr wenig in Ligroïn und Chloroform. Riecht nach Chinon. Durch Reduction entsteht Tetrachlor-m-Oxybenzaldehyd (S. 58). Unbeständig gegen Alkalien und Alkalicarbonate, auch gegen Anilin und Phenylhydrazin. Durch Erhitzen mit PCl_5 entsteht Dichloromethyl-Trichlorchinondichlorid (S. 84).

1¹-Monoxim des Pentachlorderivats $C_7H_2O_2NCl_5 = \begin{matrix}CCl.CO-CCl\\ \ddot{}\quad\quad\ddot{}\\ CCl.CCl_2.C.CH:N.OH\end{matrix}$. *B.* Aus Aldehydrotrichlorchinondichlorid (s. o.) und Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung unter nachherigem Zusatz von Natronlauge (B., K., *B.* **34**, 4121). — Bräunlichgelbe Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

1¹-Semicarbazon des Pentachlorderivats $C_8H_4O_2N_3Cl_5 = \begin{matrix}CCl.CO-CCl\\ \ddot{}\quad\quad\ddot{}\\ CCl.CCl_2.C.CH:N.NH.CO.NH_2\end{matrix}$. Orangefarbige, würfelförmige Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 202° (B., K., *B.* **34**, 4121).

2. *Aldehyde $C_8H_8O_2$ (*S. 88—89*).

1) ***1-Methyl-3-Methylalphenol(4), (a-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd, p-Homosalicylaldehyd*** $(CH_3)^1C_6H_3(OH)^4(CHO)^3$ (*S. 88, Z. 30 v. u.*). *B.* Aus p-Kresol (Spl. Bd. II, S. 432), analog dem p-Oxybenzaldehyd (S. 59) (GEIGY, D.R.P. 105798; *C.* **1900** I, 523).

***Methyläther, Methoxy-m-Toluylaldehyd** $C_9H_{10}O_2 = CH_3.C_6H_3(O.CH_3).CHO$ (*S. 88*). *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von p-Kresolmethyläther (Spl. Bd. II, S. 432) mit wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzen des Reactionsproductes durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (GATTERMANN, *B.* **31**, 1151). — Kp: 250°.

1¹-Chlorderivat, Chloromethylsalicylaldehyd $C_8H_7O_2Cl = CH_2Cl.C_6H_3(OH).CHO$. *B.* Aus Salicylaldehyd (S. 49) und Chlormethylalkohol (Spl. Bd. I, S. 78) bei Gegenwart von Chlorwasserstoff (BAYER & Co., D.R.P. 114194; *C.* **1900** II, 928). Beim Einleiten von HCl-Gas in die alkoholische Lösung von 3-Aldehydo-4-Oxybenzylalkohol (S. 77—78) (STÖRMER, BEHN, *B.* **34**, 2457). — Farblose Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 88°. Reagirt mit aromatischen Oxykörpern unter Austritt von Chlorwasserstoff; z. B. entsteht mit Resorcin (Spl. Bd. II, S. 564) ein hellbraunes Krystallpulver (unlöslich in Wasser, leicht löslich in Soda und Bisulfitlösung) (B. & Co., D.R.P. 117890; *C.* **1901** I, 548); mit überschüssigem Resorcin tritt auch die Aldehydgruppe in Reaction (B. & Co., D.R.P. 117890; *C.* **1901** I, 548; vgl. auch D.R.P. 123099; *C.* **1901** II, 518).

1¹-Bromderivat $C_8H_7O_2Br = CH_2Br.C_6H_3(OH).CHO$. *B.* Aus Salicylaldehyd (S. 49), Formaldehyd und Bromwasserstoff (B. & Co., D.R.P. 114194; *C.* **1900** II, 928). Aus Salicylaldehyd, in Eisessig gelöst, Brommethylalkohol (Spl. Bd. I, S. 78) und Chlorzink (B. & Co., D.R.P. 120374; *C.* **1901** I, 1126). — Krystallpulver. Schmelzp.: 106° (B. & Co.); 103° (AUWERS, HUBER, *B.* **35**, 126). Durch Kochen mit Wasser oder Digestion mit wässerigem Aceton entsteht 3-Aldehydo-4-Oxybenzylalkohol (S. 77—78) (A., H.).

1¹,5-Dibromderivat $C_8H_6O_2Br_2 = (CH_2Br)^1C_6H_2Br^5(OH)^4(CHO)^3$. *B.* Aus 3-Aldehydo-4-Oxybenzylacetat (S. 78) und Br + HBr in Eisessig (A., H., *B.* **35**, 128). — Nadeln

(aus Benzol). Schmelzp.: 112—113°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Das Bromatom in 1[1]-Stellung ist leicht austauschbar.

1[1]-Jodderivat $C_8H_7O_2J = CH_2J.C_6H_3(OH).CHO$. *B.* Aus Salicylaldehyd (S. 49), Formaldehyd und Jodwasserstoff (B. & Co., D.R.P. 114194; *C.* **1900** II, 928). — Schmelzpunkt: 125—126° (A., H., *B.* **35**, 126).

2) ***1-Methyl-2-Methylalphenol(5), 1-Methyl-5-Oxybenzaldehyd(2), m-Homo-p-Oxybenzaldehyd*** $(CH_3)^1C_6H_3(OH)^5(CHO)^2$ (*S. 88—89*). *B.* Aus m-Kresol (Spl. Bd. II, S. 428), analog dem p-Oxybenzaldehyd (S. 59) (Geigy, D.R.P. 105798; *C.* **1900** I, 523). — *Darst.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von m-Kresol, wasserfreier Blausäure, $AlCl_3$ und Benzol und darauf folgende Zersetzung des Reactionsproductes mit verdünnter Salzsäure (Ausbeute: 45—50 % der Theorie) (Gattermann, Berchelmann, *B.* **31**, 1767). — Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **32**, 48. Durch energische Bromirung entsteht 2,4,5,6-Tetrabromkresol (Spl. Bd. II, S. 430) (A., Burrows, *B.* **32**, 3041).

Methyläther $C_9H_{10}O_2 = CH_3.C_6H_3(O.CH_3).CHO$. *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von m-Kresolmethyläther (Spl. Bd. II, S. 428) mit wasserfreier HCN bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzen des Reactionsproductes durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (G., *B.* **31**, 1151). — Kp: 257°.

Dibrom-m-Homo-p-Oxybenzaldehyd, 1-Methyl-5-Oxy-4,6-Dibrombenzaldehyd(2) $C_8H_6O_2Br_2 = CH_3.C_6HBr_2(OH).CHO$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf mit Eisessig befeuchteten m-Homo-p-Oxybenzaldehyd (Auwers, Burrows, *B.* **32**, 3040). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 161—162°. Ziemlich leicht löslich.

Tribrom-m-Homo-p-Oxybenzaldehyd, 1-Methyl-5-Oxy-3,4,6-Tribrombenzaldehyd(2) $C_8H_5O_2Br_3 = CH_3.C_6Br_3(OH).CHO$. *B.* Durch Reduction des Pentabrom-m-Homo-p-Oxybenzaldehyds (s. u.) mit Zinkstaub und Eisessig (A., B. *B.* **32**, 3038). — Nadeln aus wenig Benzol. Schmelzp.: 187—188°. Ziemlich löslich in Benzol, schwer in Ligroïn, sonst leicht; leicht löslich in verdünnter Natronlauge.

Benzoylderivat $C_{15}H_9O_3Br_3 = CH_3.C_6Br_3(O.CO.C_6H_5).CHO$. *B.* Aus dem Aldehyd (s. o.) und Benzoylchlorid in Pyridin (A., B., *B.* **32**, 3039). — Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 167—168°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

Pentabrom-m-Homo-p-Oxybenzaldehyd, 1-Dibromomethyl-5-Oxy-3,4,6-Tribrombenzaldehyd(2) $C_8H_3O_2Br_5 = CHBr_2.C_6Br_3(OH).CHO$. *B.* Durch Kochen seiner Diacetale (s. u.) mit Eisessig (A., B., *B.* **32**, 3037). Durch Einwirkung von wässerigem Aceton auf das Heptabromderivat des 1,2-Xylenols(4) (Spl. Bd. II, S. 441) (A., B.). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Essigester und Benzol, ziemlich in Eisessig, sehr schwer in Ligroïn. Aus der Lösung in verdünntem Alkali fällen KOH oder NaOH die schwer löslichen Metallsalze. Wird von HBr in heisser, essigsaurer Lösung nicht verändert. Durch Oxydation entsteht Pentabromtoluchinon, durch Kochen mit Kalk und Wasser Tribromoxyphtalaldehyd (S. 79—80) neben einer ihm isomeren Verbindung vom Schmelzp.: 245—247° (s. u.).

Verbindung $C_8H_3O_3Br_3$. *B.* Neben 4-Oxy-3,5,6-Tribromphtalaldehyd (S. 79—80) durch Kochen des Pentabrom-m-Homo-p-Oxybenzaldehyds (s. o.) mit Kalkwasser (A., B., *B.* **32**, 3043). — Prismen. Schmelzp.: 245—247°. Ziemlich schwer löslich. — Die Acetylverbindung $C_{10}H_5O_4Br_3$ bildet Nädelchen vom Schmelzp.: 218—220°; leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Ligroïn.

Dimethylacetal des Pentabrom-m-Homo-p-Oxybenzaldehyds $C_{10}H_9O_3Br_5 = CHBr_2.C_6Br_3(OH)CH(O.CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen des 1[1],1[1],2[1],2[1],3,5,6-Heptabrom-1,2-Xylenols(4) mit Methylalkohol bis zur Lösung (A., B., *B.* **32**, 3035). — Kryställchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 116—118°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn. Wird von Säuren leicht unter Bildung des zu Grunde liegenden Aldehyds (s. o.) gespalten.

Diäthylacetal $C_{12}H_{13}O_3Br_5 = CHBr_2.C_6Br_3(OH).CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Analog der Methylverbindung (s. o.) (A., B., *B.* **32**, 3035) — Prismen aus Aceton + Ligroïn. Schmelzpunkt: 143°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn.

Monoacetat des Pentabrom-m-Homo-p-Oxybenzaldehyds, 1-Dibrommethyl-5-Acetoxy-3,4,6-Tribrombenzaldehyd(2) $C_{10}H_5O_3Br_5 = CHBr_2.C_6Br_3(O.C_2H_3O).CHO$. Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 150°. Leicht löslich, ausser in Alkohol und Ligroïn (A., B., *B.* **32**, 3038).

Diacetat des Pentabrom-m-Homo-p-Oxybenzaldehyds $C_{12}H_9O_5Br_5 = CHBr_2.C_6Br_3(OH).CH(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch kurzes Kochen des 1[1],1[1],2[1],2[1],3,5,6-Heptabrom-1,2-Xylenols(4) mit Natriumacetat in Eisessig (A., B., *B.* **32**, 3036). — Durchsichtige Tafeln aus Ligroïn + Eisessig. Schmelzp.: 155°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn; löslich in verdünntem Alkali. Durch Einwirkung von HBr in Alkohol oder Eisessig entsteht der zugehörige Aldehyd (s. o.), ebenso durch Einwirkung von Alkali.

Triacetat des Pentabrom-m-Homo-p-Oxybenzaldehyds $C_{14}H_{11}O_6Br_5 = CHBr_2.C_6Br_3(O.C_2H_3O).CH(O.C_2H_3O)_2$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 132—133°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sonst ziemlich leicht löslich (A., B., *B.* **32**, 3037).

Oxim des 1-Methyl-5-Oxy-4,6-Dibrombenzaldehyds(2) (vgl. S. 64) $C_8H_7O_2NBr_2 = HO.C_6HBr_2(CH_3).CH:N.OH$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 197°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol, sehr wenig in Benzol (AUWERS, BURROWS, *B.* **32**, 3041).

Oxim des 1-Methyl-5-Oxy-3,4,6-Tribrombenzaldehyds(2) (vgl. S. 64) $C_8H_6O_2NBr_3 = HO.C_6Br_3(CH_3).CH:N.OH$. Bräunliche Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 207°. Leicht löslich in warmem Alkohol, ziemlich löslich in Benzol, schwer in Ligroïn (A., B., *B.* **32**, 3039).

3) ***1-Methyl-3-Methylalphenol(2), o-Homosalicylaldehyd*** $(CH_3)^1C_6H_3(OH)^2(CHO)^3$ (*S. 89*).

S. 89, Z. 7 v. o. statt: „o-Kreosol" lies: „o-Kresol".

5-Bromderivat $C_8H_7O_2Br = (CH_3)^1C_6H_2Br^5(OH)^2(CHO)^3$. *B.* Durch Einwirkung von Bromwasser auf das Natriumsalz des 5-Benzolsulfonsäure-azo-3-Methyl-2-Oxybenzaldehyds(1) (BORSCHE, BOLSER, *B.* **34**, 2101). Aus o-Homosalicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 89) durch Brom in Chloroform (B., B.). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 68°.

4) ****1-Methyl-3-Methylalphenol(6), o-Homo-p-Oxybenzalaldehyd, 1-Methyl-6-Oxybenzaldehyd(3)*** $(CH_3)^1C_6H_3(OH)^6(CHO)^3$ (*S. 89*). *B.* Aus o-Kresol, analog dem p-Oxybenzaldehyd (S. 59) (GEIGY, D.R.P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Aus 6-Amino-m-Toluylaldehyd (S. 40) durch Diazotiren und Verkochen (G., D.R.P. 87255; *Frdl.* **IV**, 138). — *Darst.* Durch 4-stdg. Einleiten von HCl in ein auf 40° erwärmtes Gemisch von 10 g o-Kresol, 10 g wasserfreier Blausäure und 15 g Benzol, welches in einer Kältemischung mit 15 g $AlCl_3$ versetzt wurde (Ausbeute: ca. 35—40% der Theorie) (GATTERMANN, BERCHELMANN, *B.* **31**, 1766). — Schmelzp.: 118°. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 48.

Methyläther $C_9H_{10}O_2 = CH_3.C_6H_3(O.CH_3).CHO$. *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von o-Kresolmethyläther und wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von $AlCl_3$, Zersetzen des Reactionsproducts mit Eis und Kochen des so erhaltenen Aldimchlorhydrats mit verdünnter Salzsäure (G., FRENZEL, *B.* **31**, 1150). — Oel. Kp: 251°.

Aethyläther $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_3(O.C_2H_5).CHO$. *B.* Analog dem Methyläther (s. o.) (G., *B.* **31**, 1151). — Kp: 258—260°.

Aldim des Methyläthers $C_9H_{11}ON = CH_3.C_6H_3(O.CH_3).CH:NH$. *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von o-Kresolmethyläther und wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, FRENTZEL, *B.* **31**, 1150). — Chlorhydrat $C_9H_{11}ON.HCl$. Krystallinische Masse. Schwer löslich in kaltem Wsser. Sehr unbeständig. Liefert beim Kochen mit Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien den Methyläther des o-Homo-p-Oxybenzaldehyds (s. o.).

Base $C_{16}H_{16}ONBr_3 = (CH_3)^1C_6Br_3{}^{2,4,5}(OH)^6[CH:N(CH_3)_2.C_6H_5]^3$ (?) s. *Spl. Bd. II, S. 445, Z. 22 v. u.*

5) ****1-Methyl-4-Methylalphenol(3), m-Homosalicylaldehyd*** $(CH_3)^1C_6H_3(OH)^3(CHO)^4$ (*S. 89*). **α-Oxypropionsäurederivat, o-Aldehydo-m'-Methylphenoxypropionsäure** $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3.C_6H_3(CHO).O.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus der Natriumverbindung des m-Homosalicylaldehyds (Hptw. Bd. III, S. 89) und α-Brompropionsäure (STÖRMER, *A.* **312**, 287). — Schmelzp.: 114—115°. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Natron auf 190° 1,5-Dimethylcumaron.

6) ***o-Oxymethylbenzaldehyd*** $OH.CH_2.C_6H_4.CHO$. **Hydrophtalid** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH(OH)\end{matrix}>O$ s. *Hptw. Bd. II, S. 1557.*

7) ***m-Oxymethyl-Benzaldehyd, 1-Methylol-3-Methylalbenzol*** $HO.CH_2.C_6H_4.CHO$. **p-Nitranilid des 2-Amino-5-Nitroderivats** $C_{14}H_{12}O_5N_4 =$

NO_2 / C_6H_2-Ring (mit NH_2 und $CH_2.OH$) $>CH:N\cdot<C_6H_4>NO_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von p-Nitranilin in Eisessig und conc. Schwefelsäure mit 40%iger Formaldehydlösung, erhitzt 10 Minuten auf dem Wasserbade, giesst nach dem Abkühlen in Wasser und macht, ohne zu kühlen, alkalisch (J. MEYER, STILLICH, *B.* **35**, 743). — Gelbe Prismen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt: 207—208°. Leicht löslich in Nitrobenzol und Anilin, unlöslich in Chloroform, löslich in verdünnten Säuren. Wird schon durch 8%ige Schwefelsäure gespalten. Liefert beim Kochen mit Eisessig das Anhydroderivat (S. 64).

Anhydroderivat $C_{14}H_{10}O_4N_4$ = NO_2-substituted ring with CH_2–NH bridge $\rangle$CH:N$\cdot\langle$ $\rangle NO_2$. Goldgelbe Tafeln aus Aceton. Schmelzp.: 243—246° (unter Zersetzung) (J. M., St., *B.* **35**, 744). Reagirt nicht mit Essigsäureanhydrid.

Monoacetylderivat $C_{16}H_{14}O_6N_4$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 223—225° (unter Zersetzung) (J. M., St., *B.* **35**, 744).

8) ***p-Oxyphenylacetaldehyd*** $HO.C_6H_4.CH_2.CHO$. **Methyläther** $C_9H_{10}O_2$ = $CH_3.O.C_6H_4.CH_2.CHO$. *B.* Aus p-Methoxystyrol durch Einwirkung von HgO + J (Tiffeneau, *C. r.* **134**, 1505). — Siedet gegen 255—256° (uncorr.). D^{15}: 1,137. — Das Semicarbazon schmilzt bei 181—182°, das Oxim bei 121—122° (T., Privatmitth.).

3. *Aldehyde $C_9H_{10}O_2$ (*S. 89—90*).

1) ***β-Phenylmilchsäurealdehyd, β-Oxyhydrozimmtaldehyd** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CHO$ (*S. 89*). **β-p-Tolylsulfonhydrozimmtaldehyd** $C_{16}H_{16}O_3S$ = $C_6H_5.CH(SO_2.C_7H_7).CH_2.CHO$. *B.* Aus Zimmtaldehyd (S. 45) und p-Toluolsulfinsäure durch Kochen in Alkohol (Reimer, *Bryn Mawr Coll. Monogr.* I, Nr. 2, S. 8). — Weisse Kügelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Giebt mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht β-p-Tolylsulfonhydrozimmtsäure. Vereinigt sich noch mit 1 Mol. p-Toluolsulfinsäure in Aether zu einer flockigen, in Aether unlöslichen Substanz, welche durch starke Sodalösung in Toluolsulfinsäure und Tolylsulfonhydrozimmtaldehyd gespalten wird.

2) ***p-Oxyhydratropaaldehyd*** $(HO)^4C_6H_4[CH(CH_3).CHO]^1$. **Methyläther** $C_{10}H_{12}O_2$ = $CH_3O.C_6H_4.CH(CH_3).CHO$. *B.* Aus Anethol (10 g) durch Oxydation mit Jod (17,2 g) und gelbem HgO (15 g) in ätherischer Lösung (Bougault, *C. r.* **130**, 1766; **131**, 44; *Bl.* [3] **25**, 446; *A. ch.* [7] **25**, 514). — Farblose, geruchlose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 255—256°. D^{15}: 1,069. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroleumäther, leicht in Aether und Chloroform. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Liefert bei der Oxydation mit Ag_2O + NaOH die p-Methoxyhydratropasäure. Wird durch starke Säuren und durch conc. Alkalilaugen verharzt. Liefert mit NH_3 ein unbeständiges, krystallisirtes Additionsproduct. — Natriumbisulfitverbindung $C_{10}H_{12}O_2.NaHSO_3$. Sehr beständiger, aus Wasser unzersetzt krystallisirender Körper.

Oxim des Methyläthers $C_{10}H_{13}O_2N$ = $CH_3O.C_6H_4.CH(CH_3).CH:N.OH$. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 96°. Löslich in Alkohol und Aether (B., *A. ch.* [7] **25**, 518).

3) ***1,2-Dimethyl-5-Oxybenzaldehyd(4)*** $(CH_3)_2^{1,2}C_6H_2(OH)^5(CHO)^4$. *B.* Neben $1^1,1^1$-Dichlor-1,1,2-Trimethylcyclohexadiën(2,5)-on(4) (S. 84) durch Einwirkung von Chloroform auf eine erwärmte alkalische, wässerige Lösung von 1,2-Xylenol(4) (Auwers, *B.* **32**, 3598). — Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 40—42°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

4) ***1,3-Dimethyl-2-Oxybenzaldehyd(5), p-Oxymesitylenaldehyd*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(OH)^2(CHO)^5$. *B.* Aus Mesitol (10 g) und Aethylnitrit (32 g) in conc., alkoholischer Lösung (Thiele, Eichwede, *A.* **311**, 366). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 113,5° bis 114°. Mit gelber Farbe schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser und Aether (die Lösung wird durch Säuren entfärbt), leicht und farblos löslich in Eisessig, schwer löslich in Aether und kaltem Benzol. Die Salze sind tiefgelb gefärbt. Durch Schmelzen mit KOH entsteht p-Oxymesitylensäure.

Triacetat $C_{15}H_{18}O_6$ = $(CH_3)_2C_6H_2(O.CO.CH_3).CH(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Aus p-Oxymesitylenaldehyd und Acetanhydrid + wenig Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen (Th., E., *A.* **311**, 367). — Krystalle (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 95°.

Monobenzoat $C_{16}H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2C_6H_2(O.CO.C_6H_5).CHO$. Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 105° (Th., E., *A.* **311**, 367).

Oxim $C_9H_{11}O_2N$ = $(CH_3)_2C_6H_2(OH).CH:NOH$. Nadeln (aus Benzol + Aethylacetat). Schmelzp.: 169,5°. Leicht löslich in Alkohol (Thiele, Eichwede, *A.* **311**, 368). — Chlorhydrat $C_9H_{11}O_2N.HCl$. Weisser, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 157° (Zersetzung). Giebt beim Zersetzen mit eiskalter Sodalösung wieder das ursprüngliche Oxim.

Diacetylverbindung des Oxims $C_{13}H_{15}O_4N$ = $(CH_3)_2C_6H_2(O.CO.CH_3).CH:NO.CO.CH_3$. Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 113° (Th., E., *A.* **311**, 369).

5) ***1,3-Dimethyl-4-Oxybenzaldehyd(5), o-Oxymesitylenaldehyd*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(OH)^4(CHO)^5$. *B.* Aus Dimethylindiazonoxim $(CH_3)_2C_6H_2<\frac{C(:N.OH)}{N}>N$ durch Kochen mit Säuren (neben Aminodimethylbenzaldehyd) (BAMBERGER, WEILER, *J. pr.* [2] **58**, 351). In geringer Menge aus 1,3-Xylenol(4), Chloroform und Aetznatron (AUWERS, WINTERNITZ, *B.* **35**, 470). — Schmelzp.: 119—120° (A., W.).

1^1-Chlorderivat $C_9H_9O_2Cl = (CH_2Cl)^1(CH_3)^3C_6H_2(OH)^4(CHO)^5$. *B.* Aus o-Homosalicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 89) und Formaldehyd mittels conc. Salzsäure (STÖRMER, BEHN, *B.* **34**, 2458). — Nadeln (aus Petroleumäther). — Schmelzp.: 82°.

Oxim $C_9H_{11}O_2N = (CH_3)_2C_6H_2(OH).CH:N.OH$. Nadeln. Schmelzp.: 138,5—139,5° (BAMBERGER, WEILER, *J. pr.* [2] **58**, 352).

6) ***1,4-Dimethyl-5-Oxybenzaldehyd(2)*** $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_2(OH)^5(CHO)^2$. *B.* Aus p-Xylenol, Chloroform und Aetznatron (AUWERS, WINTERNITZ, *B.* **35**, 470); daneben entsteht in geringer Menge ein mit Wasserdampf flüchtiger Körper vom Schmelzp.: 154°. — Schmelzp.: 129—130°.

4. *Aldehyde $C_{10}H_{12}O_2$ (*S. 90*).

1) ****1,2,4-Trimethyl-6-Methylalphenol(5)*** $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H(OH)^5(CHO)^6$ (*S. 90*). ***Verbindung** $C_{10}H_{12}OCl_2$ (*S. 90, Z. 27 v. o.*) ist **1,2,5-Trimethyl-1-Dichloromethyl-cyclohexadiën(2,5)-on(4)** $\begin{matrix} CH_3.C{=}CH.C(CH_3)(CHCl_2) \\ \dot{} \qquad\qquad \dot{} \\ CO.CH:C.CH_3 \end{matrix}$ (AUWERS, WINTERNITZ, *B.* **35**, 465). *Darst.*: A., W. — Schmelzp.: 96,5° (A., *B.* **29**, 1109). Beständig gegen Natriumacetat, Essigsäureanhydrid und $AlCl_3$. Wird durch Zink + Eisessig zu Pseudocumenol (Spl. Bd. II, S. 449) reducirt (A., W.). Mit Brom + Eisessig entsteht erst eine Verbindung $C_{10}H_{10}OCl_2Br_2$ und dann ein Körper $C_{10}H_9OCl_2Br_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{10}H_{10}OCl_2Br_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen der Verbindung $C_{10}H_{12}OCl_2$ (s. o.) mit Brom + Eisessig (A., SENTER, *B.* **29**, 1109). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt: 147°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroïn.

Verbindung $C_{10}H_9OCl_2Br_3$. *B.* Bei längerem Erwärmen der Verbindung $C_{10}H_{12}OCl_2$ (s. o.) mit Brom + Eisessig (A., S., *A.* **29**, 1110). — Blättchen. Schmelzp.: 203—204°.

***Verbindung** $C_{10}H_{12}OBr_2$ (*S. 90, Z. 33 v. o.*). ist **1,2,5-Trimethyl-1-Dibromomethylcyclohexadiën(2,5)-on(4)** $\begin{matrix} CH_3.C:CH.C(CH_3)(CHBr_2) \\ \dot{} \qquad\qquad \dot{} \\ CO.CH:C.CH_3 \end{matrix}$ (A., W., *B.* **35**, 465).

2) ***2-Methyl-3-Phenylpropanol(3)-al(1)*** $C_6H_5.CH(OH).CH(CH_3).CHO$. *B.* Aus Benzaldehyd und Propionaldehyd (Spl. Bd. I, S. 479) durch conc. Pottaschelösung (HACKHOFER, *M.* **22**, 95, 311). — Oel. Zerfällt bei der Destillation auch im Vacuum in die Componenten. Durch Reduction entsteht 2-Methyl-3-Phenylpropandiol(1,3) (Spl. Bd. II, S. 672). Wird durch conc. Natriumacetatlösung bei 120—130° in α-Methylzimmtaldehyd (S. 47) verwandelt.

Oxim $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5.CH(OH).CH(CH_3).CH:N.OH$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 100° (H., *M.* **22**, 100).

5. *Aldehyde $C_{11}H_{14}O_2$ (*S. 90—91*).

1) ****1-Methyl-2-Methylal-4-Methoäthylphenol(5), p-Thymotinaldehyd*** $(CH_3)^1[(CH_3)_2CH]^4C_6H_2(OH)^5(CHO)^2$ (*S. 90*). *B.* Aus Thymol (Spl. Bd. II, S. 463), analog dem p-Oxybenzaldehyd (S. 59) (GEIGY, D.R.P. 105798; *C.* **1900** I, 523). — *Darst.* Durch 4-stdg. Einleiten von HCl in ein auf 40° erwärmtes Gemisch von 10 g Thymol, 10 g wasserfreier Blausäure und 15 g Benzol, welches in einer Kältemischung mit 15 g $AlCl_3$ versetzt wurde, und darauffolgende Zersetzung mit Wasser (Ausbeute annähernd quantitativ) (GATTERMANN, BERCHELMANN, *B.* **31**, 1767). — Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 49.

S. 91, Z. 16 v. u. statt: „187°" lies: „189°".

4) ***1,3-Diäthyl-5-Oxybenzaldehyd(2)*** $(C_2H_5)_2(HO)C_6H_2.COH$. *B.* Aus 1,3-Diäthylphenol(5) (Spl. Bd. II, S. 466) und HCN mittels $AlCl_3$ (JANNASCH, RATHJEN, *B.* **32**, 2393). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 107°. Kp_{16}: 192—196°.

6. Methyltertiärbutyloxybenzaldehyd $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)[(CH_3)_3C]C_6H_2(OH).CHO$.

Methyläther $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)(C_4H_9)C_6H_2(O.CH_3).CHO$. Schmelzp.: 78°. Kp: 280° bis 285° (Fabr. de THANN et MELHOUSE, D.R.P. 94019; *Frdl.* **IV**, 1301).

B. *Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_2$ (*S. 91—95*).

I. *Aldehyde $C_8H_6O_2$ (*S. 91—93*).

1) ***Benzoylformaldehyd, Phenylglyoxal*** $C_6H_5.CO.CHO + H_2O = C_6H_5.CO.CH(OH)_2$ (*S. 91—92*). Zur *Darst.* vgl.: PINNER, *B.* **35**, 4132. — Liefert mit wässerigem Ammoniak „Isoindileucin" (S. 92) (P., *B.* **35**, 4134). Mit Formaldehyd + Ammoniak entsteht Phenylglyoxalin (Spl. zu Bd. IV, S. 915) (P.).

*Körper $C_{22}H_{19}ON_3$ oder $C_{22}H_{17}ON_3$ (*S. 92, Z. 6 v. o.*) ist wahrscheinlich als μ-Benzoyl-α-Phenylglyoxalin aufzufassen und identisch mit „Isoindileucin" (Hptw. Bd. III, S. 121 u. Spl. Bd. III, S. 92) (P., *B.* **35**, 4134), *daher hier zu streichen.*

Benzoylformoxim $C_6H_5.CO.CH:N.OH$ *s. 1^2-(ω)-Isonitrosoacetophenon, Hptw. Bd. III, S. 122 und Spl. Bd. III, S. 93.*

Phenylglyoxim $C_6H_5.C(:N.OH).CH:N.OH$ *und Derivate s. Hptw. Bd. III, S. 131.*

*Phenyl-Oximinobenzyl-Isoxazolonoxim $C_{16}H_{13}O_3N_3 = \begin{matrix} C_6H_5.C(:NOH).CH.C(:NOH) \\ O.N:C.C_6H_5 \end{matrix}$ (*S. 92, Z. 10 v. o.*). *Darst.* Man giebt zur Suspension von 28 g Isonitrosoacetophenon (S. 93) in 100 g heissem Wasser die conc. Lösung von 20 g salzsaurem Hydroxylamin in heissem Wasser und erhält 3 Stunden im Sieden (SCHOLL, BAUMANN, *B.* **30**, 1287, 1312). — Giebt, mit conc. Salzsäure 48 Stunden auf 160° erhitzt, Benzoësäure, Salmiak und etwas salzsaures Hydroxylamin.

Chlor- und Brom-Phenylglyoxim *s. S. 101.*

m-Nitrobenzoylformoxim $C_8H_6O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.CH:NOH$. *B.* Entsteht durch Nitriren von Acetophenon (S. 90—91) bei erhöhter Temperatur (30—35°), indem salpetrige Säure auf gebildetes m-Nitroacetophenon einwirkt. Lässt sich von gleichzeitig gebildetem o- und m-Nitroacetophenon (S. 93—94) in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Aether trennen (CAMPS, *Ar.* **240**, 11). — Gelbliche Nadeln (aus heissem Benzol). Schmelzpunkt: 152°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heissem Eisessig. Geht mit heisser Sodalösung oder Natronlauge in m-Nitrobenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 771) über.

2) ****o-Phtalaldehyd*** $C_6H_4(CHO)_2$ (*S. 92*). *B.* Aus o-Phtalaldehydtetraacetat (s. u.) durch Verseifen mittels 5%iger Schwefelsäure durch Destillation im Dampfstrome (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 360). — Gelbliche, schwach nach Benzaldehyd riechende Krystalle. Schmelzp.: 55—56°. Leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, ausser Petroleumäther. Wird durch CrO_3 in der Kälte allmählich zu Phtalsäure oxydirt. Versetzt man die wässerige Lösung des Aldehyds mit einigen Tropfen Ammoniak und säuert dann mit Essigsäure an, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich dunkelviolett; gleich darauf scheidet sich unter Entfärbung der Flüssigkeit ein blauschwarzer Niederschlag ab. Die Haut wird von Phtalaldehyd dunkelgrün gefärbt.

Tetraacetat $C_{16}H_{18}O_8 = C_6H_4[CH(O.C_2H_3O)_2]_2$. *B.* Man oxydirt 5 g o-Xylol, das in einem Gemisch aus 100 g Acetanhydrid, 30 g Eisessig und 15 g H_2SO_4 gelöst ist, bei +5° bis 12° mittels 15 g CrO_3 (TH., W., *A.* **311**, 360; D.R.P. 121788; *C.* **1901** II, 70). — Krystalle (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 132—133°.

*Verbindung $C_8H_6O_2N_2$. (*Die im Hptw. Bd. III, S. 92, Z. 27 v. o. als* „Phtalaldoxim" *$C_8H_8O_2N_2$ aufgeführte Verbindung.*) *B.* Zu einer siedenden, wässerigen Lösung von Phtalaldehyd setzt man eine siedende Lösung der 4—5-fachen Menge salzsauren Hydroxylamins, sowie die zur Umsetzung des letzteren nicht ganz zureichende Menge Soda; die nach 1½-stdg. lebhaftem Kochen beim Erkalten sich ausscheidenden Nadeln werden aus Alkohol umkrystallisirt (TH., W., *A.* **311**, 361). — Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 251° (Zersetzung). Unlöslich in Sodalösung, schwer löslich in Wasser, leicht in Aetzlauge und aus dieser Lösung durch Säuren fällbar. Scheidet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keinen Phtalaldehyd ab.

3) ***Isophtataldehyd*** $C_6H_4(CHO)_2$ (*S. 92*). *B.* Aus dem Tetraacetat (s. u.) durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (BAYER & Co., D.R.P. 121788; *C.* **1901** II, 70).

Tetraacetat $C_{16}H_{18}O_8 = C_6H_4[CH(O.C_2H_3O)_2]_2$. *B.* Durch Oxydation von 2,5 g m-Xylol, gelöst in einem Gemisch von 100 g Acetanhydrid, 40 g Eisessig und 15 g H_2SO_4, mittels 9 g CrO_3 bei +5° bis 10° (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 359; D.R.P. 121788; *C.* **1901** II, 70). — Prismen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 101°.

4) ***Terephtalaldehyd*** $C_6H_4(CHO)_2$ (*S. 92—93*). *Darst.* Aus seinem Tetraacetat (s. u.) durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 358).

Tetraacetat $C_{16}H_{18}O_8 = C_6H_4[CH(O.C_2H_3O)_2]_2$. *B.* Man oxydirt eine Lösung von 3,3 g p-Xylol in einem Gemisch von 100 g Acetanhydrid, 50 g Eisessig und 15 g H_2SO_4

bei + 5° bis 10° mittels 10 g CrO_3 (TH., W., *A.* **311**, 358; D.R.P. 121788; *C.* **1901** II, 70). Durch Acetylirung von Terephtalaldehyd (TH., W.). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 164°.

S. 93, Z. 14 v. o. statt: „18" lies: „19".

2. *Aldehyde $C_9H_8O_2$ (*S. 93—95*).

4) ****Benzoylacetaldehyd*** $C_6H_5.CO.CH_2.CHO$ (*S. 94—95*). {*B.* .... (CLAISEN, FISCHER, *B.* **20**, 2192;} D.R.P. 43897; *Frdl.* **I**, 218; **II**, 102). — *Darst.:* BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 3891). — Bei der Condensation mit Resorcin entsteht 2-Phenyl-7-Oxy-1,4-Benzopyranol.

*Körper $C_{18}H_{17}O_3N_3$ (*S. 95, Z. 26 v. u.*) *ist als* **Phenyl-$\alpha\gamma$-Dioximino-γ-phenyl-propyl-Isoxazolin** $C_6H_5.C(:N.OH).CH_2.C(:N.OH).CH—CH_2$ / $O.N:C.C_6H_5$ *erkannt worden* (SCHOLL, *B.* **30**, 1292).

3. Aldehyde $C_{10}H_{10}O_2$ (*S. 95*).

2) ***1,2-Dimethylbenzoyl(4)-Formaldehyd*** $(CH_3)_2^{1,2}C_6H_3(CO.CHO)^4$. **Monoxim** $(CH_3)_2C_6H_3.CO.CH:N.OH$ *und Acetylderivat desselben s. Hptw. Bd. III, S. 151, Z. 36—25 v. u.*

3) ***1,3-Dimethylbenzoyl(4)-Formaldehyd*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3(CO.CHO)^4$. **Monoxim** $(CH_3)_2C_6H_3.CO.CH:N.OH$ *und Acetylderivat desselben s. Hptw. Bd. III, S. 151, Z. 9 v. u. bis S. 152, Z. 6 v. o.*

4. 2,2-Dimethyl-5-Phenylpenten(4)-ol(3)-al(1), Zimmtaldehydisobutyraldol

$C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5.CH:CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CHO$. *B.* Durch Schütteln von Zimmtaldehyd (S. 45) und Isobutyraldehyd mit gesättigter Pottaschelösung oder durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Gemisch der Aldehyde (MICHEL, SPITZAUER, *M.* **22**, 1120). — Zähes, obstartig riechendes Oel. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Nicht unzersetzt im Vacuum destillirbar. Addirt Brom. Wird durch alkoholisches Kali in ein Lacton $C_{13}H_{16}O_2$ umgelagert.

Oxim $C_{13}H_{17}O_2N$. Hellgelbes, dickes Oel (M., S., *M.* **22**, 1120).

Bα. Aldehyde $C_nH_{2n-12}O_2$.

Styrylglyoxal $C_{10}H_8O_2 = C_6H_5.CH:CH.CO.CHO$. **Monoxim** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH:N.OH$ *s. Isonitrosobenzalaceton, Hptw. Bd. III, S. 160.*

C. *Aldehyde $C_nH_{2n-14}O_2$ bis $C_nH_{2n-18}O_2$ (*S. 96*).

I. *Aldehyde $C_{11}H_8O_2$ (*S. 96*).

Oxynaphtaldehyd-Sulfonsäuren und -Polysulfonsäuren entstehen aus Naphtolsulfonsäuren durch Kochen mit Natronlauge und Chloroform (GEIGY & Co., D.R.P. 97934, 98466; *C.* **1898** II, 800, 836). Verwendung derselben für die Gewinnung von grünen, alkaliechten Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen: G. & Co., D.R.P. 98072; *C.* **1898** II, 838; D.R.P. 100237; *C.* **1899** I, 655.

1) ****1-Methylalnaphtol(2), β-Naphtol-α-Aldehyd, 2-Oxynaphtaldehyd(1)*** $(HO)^2C_{10}H_6(CHO)^1$ (*S. 96*). *B.* Aus β-Naphtol, analog dem α-Naphtolaldehyd (S. 70) (GEIGY, D.R.P. 105798; *C.* **1900** I, 523). — *Darst.* Durch Einleiten von HCl in eine mit 15 g $ZnCl_2$ versetzte Lösung von 15 g β-Naphtol und 10 ccm HCN in 30 g absolutem Aether und Erwärmen des sich ausscheidenden salzsauren Aldimids mit Wasser (GATTERMANN, v. HORLACHER, *B.* **32**, 285). Eine Lösung von 400 g β-Naphtol, 800 g NaOH, 1650 g Wasser und 1200 g Alkohol wird auf 65—70° erwärmt und tropfenweise mit 395 g Chloroform versetzt (ROUSSEAU, *C. r.* **94**, 133; vgl. FOSSE, *Bl.* [3] **25**, 373). — Prismen (aus Alkohol). Feine Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 81° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 312; G., v. H.); 77°; Kp_{27}: 192° (F.). Färbt nicht Rosanilinbisulfit-Lösung. Giebt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ Braunfärbung. Reducirt Silbernitrat, aber nicht FEHLING'sche Lösung. — Pikrat $C_{11}H_8O_2.C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 120°.

Methyläther $C_{12}H_{10}O_2 = CH_3O.C_{10}H_6.CHO$. *B.* Das Anilinderivat entsteht beim Kochen von 2-Methoxynaphtylglyoxylsäure(1) mit Anilin (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 310). Aus β-Naphtolaldehyd mit CH_3J und KOH (R.). — Hexagonale Tafeln aus Aether. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 84°. Kp_{11}: 200—201°.

Aethyläther $C_{13}H_{12}O_2 = C_2H_5O.C_{10}H_6.CHO$. Schmelzp.: 115° (HELBRONNER, *C. r.* **133**, 44).

Imid des β-Naphtolaldehyds $C_{11}H_9ON = (HO)^2C_{10}H_6(CH:NH)^1$. *B.* Durch Einleiten von HCN in eine mit $ZnCl_2$ versetzte Lösung von β-Naphtol und HCN in absolutem Aether (GATTERMANN, v. HORLACHER, *B.* **32**, 285). — $C_{11}H_9ON.HCl$. Blättchen.

Phenylimid des β-Naphtolaldehyds $C_{17}H_{13}ON = HO.C_{10}H_6.CH:N.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen des β-Naphtolaldehyds mit Anilin in Alkohol (G., v. H., *B.* **32**, 286). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 99° (G., v. H.); 87° (FOSSE, *Bl.* [3] **25**, 375).

Phenylimid des Methyläthers $C_{18}H_{15}ON = CH_3.O.C_{10}H_6.CH:N.C_6H_5$. Kp_{10}: 262° bis 265° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 310).

Tolylimid des β-Naphtolaldehyds $C_{18}H_{15}ON = HO.C_{10}H_6.CH:N.C_6H_4.CH_3$. a) o-Tolylverbindung. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 124° (FOSSE, *Bl.* [3] **25**, 375).
b) p-Tolylverbindung. Schmelzp.: 132° (F., *Bl.* [3] **25**, 375).

α-Naphtylimid des β-Naphtolaldehyds $C_{21}H_{15}ON = HO.C_{10}H_6.CH:N.C_{10}H_7$. Rothe Prismen. Schmelzp.: 180° (F., *Bl.* [3] **25**, 375).

Aldazin des β-Naphtolaldehyds $C_{22}H_{16}O_2N_2 = HO.C_{10}H_6.CH:N.N:CH.C_{10}H_6.OH$. Goldgelbe Nadeln aus Nitrobenzol, die bei 290° noch nicht schmelzen. Sehr wenig löslich (GATTERMANN, v. HORLACHER, *B.* **32**, 286).

Aldazin des Methyläthers $C_{24}H_{20}O_2N_2 = [CH_3.O.C_{10}H_6.CH:N-]_2$. Nadeln. Schmelzp.: 265° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 310).

Oxynaphaldoxim $C_{11}H_9O_2N = HO.C_{10}H_6.CH:NOH$. Nadeln. Schmelzp.: 157°. Löslich in Alkalien (F., *Bl.* [3] **25**, 374).

2) ***1-Methylalnaphtol(4), 4-Oxynaphtaldehyd(1), α-Naphtolaldehyd*** $(HO)^4C_{10}H_6(CHO)^1$. *B.* Durch Zusammenbringen von Nitrobenzolsulfonsäure, Formaldehyd, alkalischer α-Naphtollösung und Gusseisenspähnen, Zugabe von Natriumacetat nach beendeter Reaction und Versetzen mit Salzsäure (GEIGY, D.R.P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Durch Einleiten von HCl in die mit 15 g $ZnCl_2$ versetzte Lösung von 15 g α-Naphtol und 10 ccm HCN in 30 g absolutem Aether und Zerlegen des sich ausscheidenden salzsauren Aldimids durch Erwärmen mit Wasser (GATTERMANN, v. HORLACHER, *B.* **32**, 284; vgl. GA., BERCHELMANN, *B.* **31**, 1767). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 181° (GA., B.). Löslich in Alkohol und Aether. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 50.

Methyläther $C_{12}H_{10}O_2 = CH_3.O.C_{10}H_6.CHO$. *B.* Das Phenylimid (s. u.) entsteht beim Kochen von 4-Methoxynaphtylglyoxylsäure(1) mit Anilin (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 307). — Pulver. Schmelzp.: 34°.

Aethyläther $C_{13}H_{12}O_2 = C_2H_5.O.C_{10}H_6.CHO$. *B.* Durch Kochen von Aethoxynaphtylgloxylsäure mit Anilin und Spaltung des gebildeten Phenylimids (Schmelzpunkt: 72°) mit 25%iger Schwefelsäure (R., *Bl.* [3] **17**, 812). — Schmelzp.: 72°.

Imid des α-Naphtolaldehyds $C_{11}H_9ON = HO.C_{10}H_6.CH:NH$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine mit $ZnCl_2$ versetzte Lösung von α-Naphtol und HCN in absolutem Aether (GATTERMANN, v. HORLACHER, *B.* **32**, 284). — Chlorhydrat $C_{11}H_9ON.HCl$. Blättchen aus Alkohol + Aether. Leicht löslich in kaltem Wasser. Spaltet sich beim Erwärmen der Lösung in α-Naphtolaldehyd und Salmiak.

Phenylimid des α-Naphtolaldehyds $C_{17}H_{13}ON = HO.C_{10}H_6.CH:N.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von α-Naphtolaldehyd mit Anilin in alkoholischer Lösung (G., v. H., *B.* **32**, 285). — Goldgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 133° (G., v. H.).

Phenylimid des Methyläthers $C_{18}H_{15}ON = CH_3O.C_{10}H_6.CH:N.C_6H_5$. Kp_{10}: 269° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 307).

Aldazin des Methyläthers $C_{24}H_{20}O_2N_2 = [CH_3O.C_{10}H_6.CH:N-]_2$. Gelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 185° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 307).

Aldazin des Aethyläthers $C_{26}H_{24}O_2N_2 = [C_2H_5.O\,C_{10}H_6.CH:N-]_2$. Gelbe Körner (aus Xylol). Schmelzp.: 204°. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (R., *Bl.* [3] **17**, 812).

Ia. p-Benzoylbenzaldehyd $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CHO$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen auf 180° von je 1 g p-Benzoylbenzylidendibromid $C_6H_5.CO.C_6H_4.CHBr_2$ mit 100 g Wasser und 1 g $CaCO_3$ (BOURCET, *Bl.* [3] **15**, 950). — Warzen (aus Wasser). Schmelzp.: 64,2°. Unlöslich in Benzol, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform.

III. *Aldehyde mit drei Atomen Sauerstoff (*S. 96—107*).

Zu *mehrwerthigen Oxyaldehyden* gelangt man, wenn man mehrwerthige Phenole mit Formanilid in Gegenwart von $POCl_3$ zu Aldehydanilinchlorhydraten — wie $(OH)_2C_6H_3.CH(OH).NH.C_6H_5, HCl$ — condensirt und letztere durch Alkalien spaltet (DIMROTH, ZÖPPRITZ, *B.* **35**, 993). Die Chlorhydrate ihrer Oxime erhält man durch Einleiten von HCl in eine ätherische Suspension von Knallquecksilber und solchen zwei- oder mehrwerthigen Phenolen, welche zwei Hydroxyle in m-Stellung und eine freie p-Stellung enthalten: $C:N.OH + HCl = Cl.CH:N.OH$, $C_6H_4(OH)_2^{1,3} + Cl.CH:N.OH = C_6H_3(OH)_2^{1,3}(CH:N.OH, HCl)^4$ (SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 1442).

A. *Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_3$ (*S. 96—106*).

1. *Aldehyde $C_7H_6O_3 = (HO)_2C_6H_3.CHO$ (*S. 97—104*).

1) ***1-Methylalphendiol(2,3), 2,3-Dioxybenzaldehyd(1)*** (*S. 97*). ***3-Methyläther** $C_8H_8O_3 = C_6H_3(OH)(O.CH_3).CHO$ (*S. 97*). *B.* Entsteht neben Vanillin (S. 72) aus Guajakol, Chloroform und alkoholischem Kali (TRAUB, D.R.P. 80195; *Frdl.* **IV**, 1287).

2) ***1-Methylalphendiol(2,4), 2,4-Dioxybenzaldehyd(1), Resorcylaldehyd*** (*S. 97—98*). *B.* Aus dem Resorcylaldoxim (S. 72) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 1443; D.R.P. 114195; *C.* **1900** II, 995). Durch Eintragen von Gusseisenspähnen und salzsäurehaltiger Formaldehydlösung in eine wässerige Lösung von nitrobenzolsulfonsaurem Natrium und Resorcin, Auflösen der abgeschiedenen eisenhaltigen Dioxybenzylidenverbindung in sehr verdünnter Natronlauge und Ausfällen der Bleiverbindung des Resorcylaldehyds mittels Bleizuckerlösung (GEIGY, D.R.P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Durch Sättigen einer Lösung von 10 g Resorcin und 5 ccm wasserfreiem HCN in 30 g absolutem Aether mit HCl und Behandeln des sich ausscheidenden salzsauren Imids (s. u.) mit siedendem Wasser (GATTERMANN, KÖBNER, *B.* **32**, 278; vgl. G., BERCHELMANN, *B.* **31**, 1768). — *Darst.* Man kocht das durch Condensation von Resorcin und Formanilid mittels $POCl_3$ enthaltene Gemenge mit 3%iger Natronlauge bis kein Anilin mehr abdestillirt, säuert an und äthert aus (Ausbeute: 80% der Theorie) (DIMROTH, ZÖPPRITZ, *B.* **35**, 995). — Schmelzp.: 135—136° (ZI.); 134—135° (D., ZÖ.). Bildet in wässeriger Lösung mit salzsaurem Anilin sofort Resorcylaldehydanilin-Chlorhydrat (S 72).

***Methyläther** $C_8H_8O_3 = CH_3.O.C_6H_3(OH).CHO$ (*S. 97*). a) *2-Methyläther, o-Methoxy-p-Oxybenzaldehyd (*S. 97*). *B.* Aus Resorcinmonomethyläther analog dem p-Oxybenzaldehyd (S. 59) (GEIGY, D.R.P. 105798; *C.* **1900** I, 523). — *Darst.* Durch 4-stdg. Einleiten von HCl in ein auf 40° erwärmtes Gemisch von 20 g Resorcinmonomethyläther, 20 g wasserfreier Blausäure und 40 g Benzol, welches in einer Kältemischung mit 30 g $AlCl_3$ versetzt wurde und darauf folgende Zersetzung mit salzsäurehaltigem Wasser (Ausbeute: mehr als 80% der Theorie) (GA., B., *B.* **31**, 1767; D.R.P. 101333; *C.* **1899** I, 960). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 153° (GA., B.).

***Dimethyläther, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd** $C_9H_{10}O_3 = (CH_3O)_2C_6H_3.CHO$ (*S. 97—98*). *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Resorcindimethyläther mit wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzen des Reactionsproducts durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (G., *B.* **31**, 1152). Durch Kochen des Phenylimids (Kp_{10}: 245°), welches aus Dimethylätherresorcylglyoxylsäure durch Kochen mit Anilin entsteht, mit verdünnter Schwefelsäure (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 947). — Schmelzpunkt: 71° (G.). Kp_{10}: 165° (B.).

Imid des Resorcylaldehyds $C_7H_7O_2N = (HO)_2C_6H_3.CH:NH$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht bei der Einwirkung von HCl-Gas auf eine Lösung von Resorcin und HCN in absolutem Aether (GATTERMANN, KÖBNER, *B.* **32**, 278). — $C_7H_7O_2N.HCl$. Derbe Nadeln aus Aether. In kaltem Wasser und Alkohol unzersetzt löslich. Wird von warmem Wasser in Resorcylaldehyd und Salmiak zerlegt.

Phenylimid, Dioxybenzalanilin $C_{13}H_{11}O_2N = (HO)_2C_6H_3.CH:N.C_6H_5$. *B.* Durch Wasserabspaltung aus Resorcylaldehydanilin (s. u.) im Vacuum über H_2SO_4 (DIMROTH, ZÖPPRITZ, *B.* **35**, 995). — Schmelzp.: 125—126°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser. Liefert mit 18%iger Salzsäure Resorcylaldehydanilin-Chlorhydrat.

Resorcylaldehydanilin $C_{13}H_{13}O_3N = (HO)_2C_6H_3.CH(OH).NH.C_6H_5$. *B.* Durch Eintragen des Chlorhydrats (s. u.) in Natriumacetatlösung bei 0° (D., Z., *B.* **35**, 995). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 110°. Verliert im Vacuum über H_2SO_4 1 Mol. H_2O unter Bildung von Dioxybenzalanilin (s. o.).

Chlorhydrat $C_{13}H_{13}O_3N.HCl$. *B.* Aus Resorcin und Formanilid in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid (D., Z., *B.* **35**, 994). Durch Behandeln von Dioxybenzalanilin (S. 71) mit warmer 18%iger Salzsäure (D., Z.). — Rhombische Prismen (aus warmer, verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 140—141° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Aether und Benzol. Lässt sich mit 5%iger Salzsäure ohne Zersetzung einige Zeit kochen. Löslich in kalter, verdünnter Natronlauge ohne Zersetzung mit dunkelgelber Farbe; beim Erhitzen erfolgt Spaltung in Resorcylaldehyd und Anilin.

*Resorcylaldoxim $C_7H_7O_3N = (HO)_2C_6H_3.CH:N.OH$ (*S. 98*). *B.* In die Mischung der ätherischen Läsung von Resorcin mit Knallquecksilber leitet man unter Eiskühlung Chlorwasserstoff, giesst nach mehrstündigem Stehen in Eiswasser und extrahirt mit Aether (Scholl, Bertsch, *B.* **34**, 1443; D.R.P. 114195; *C.* **1900** II, 995). — Schmilzt bei 196—197° unter Bildung eines rothen Farbstoffs.

3) ***1-Methylalphendiol(2,5), 2,5-Dioxybenzaldehyd(1), Gentisinaldehyd*** (*S. 98—99*). *B.* Aus Hydrochinon analog dem p-Oxybenzaldehyd (S. 59) (Geigy, D.R.P. 105798; *C.* **1900** I, 523).

*Dimethyläther $C_9H_{10}O_3 = (CH_3.O)_2C_6H_3.CHO$ (*S. 98*). *B.* Durch Einwirkung von Aethoxalylchlorid und $AlCl_3$ auf Hydrochinondimethyläther, Verseifen des gebildeten Esters, Kochen der Säure mit Anilin und Zersetzen des so entstehenden Phenylimids mit verdünnter Schwefelsäure (Bouveault, *Bl.* [3] **17**, 947). — Kp_{10}: 146°.

S. 99, Z. 29 v. o. statt: „**5-Aethoxylnitrosalicylaldehyd** $C_9H_9NO_5 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)(OH).CHO$" *lies:* „**Diäthyläther-Nitrogentisinaldehyd** $C_{11}H_{13}NO_5 = (C_2H_5O)_2C_6H_2(NO_2).CHO$".

S. 99, Z. 30 v. o. statt: „Aethoxylsalicylaldehyd" lies: „Diäthyläthergentisinaldehyd".

4) ***1-Methylalphendiol(3,4), 3,4-Dioxybenzaldehyd(1), Protokatechualdehyd*** (*S. 99—100*). *B.* Durch Erhitzen von Brom-m- oder -p-Oxybenzaldehyd (S. 58, 60) mit Natron auf 150—200° (Baum, D.R.P. 82078; *Frdl.* **IV**, 134). Aus Brenzkatechin, Formaldehyd u. s. w. (Geigy & Co., D.R.P. 105798; *C.* **1900** I, 523). — Verwendung zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe: Liebermann, *B.* **35**, 2301.

3,4-Dioxybenzal-p-Anisidin $C_{14}H_{13}O_3N = (HO)_2.C_6H_3.CH:N.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Beim etwa 10 Minuten langen Kochen von Protokatechualdehyd und p-Anisidin in alkoholischer Lösung (Rogow, *B.* **31**, 176). — Goldgelbe Krystalle aus Benzol. Die alkoholische Lösung wird von $FeCl_3$ braunroth gefärbt.

3,4-Dioxybenzal-p-Phenetidin $C_{15}H_{15}O_3N + 2H_2O = (HO)_2C_6H_3.CH:N.C_6H_4.O.C_2H_5 + 2H_2O$. *B.* Aus Protokatechualdehyd und p-Phenetidin bei 120° (Goldschmidt, D.R.P. 92756; *Frdl.* **IV**, 1183). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 220° (unter Zersetzung.

*Protokatechualdehyd-Methyläther $C_8H_8O_3 = CH_3.O.C_6H_3(OH).CHO$ (*S. 100 bis 101*). a) *3-Methyläther, Vanillin (*S. 100—101*). *V.* In der Asa foetida (Schmidt, *B.* **19** Ref., 705; Tschirch, Poláček, *Ar.* **235**, 126). In Umbelliferen-Opopanax zu 0,00272% (Knitl, *Ar.* **237**, 258). Im Ueberwallungsharz der Lärche (M. Bamberger, Landsiedl, *M.* **18**, 502). In frischer Lindenrinde, dagegen nicht in Lindenrinde, welche in den Wintermonaten entnommen ist (Bräutigam, *C.* **1900** I, 728; *Ar.* **238**, 556). Bezüglich des Vanillinvorkommens in der Holzsubstanz vgl.: Czapek, *H.* **27**, 148. Ueber die Bildung des Vanillins in der Vanillefrucht: Buose, *C.* **1900** I, 557. — *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen der Dikaliumverbindung des Protokatechualdehyds (1 Mol.-Gew.) mit CH_3J (1 Mol.-Gew.) oder methylschwefelsaurem Kalium (1 Mol.-Gew.) in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (Bertram, D.R.P. 63007; *Frdl.* **III**, 895). Durch Methylirung von Protokatechualdehyd mittels Dimethylsulfat (Sommer, D.R.P. 122851; *C.* **1901** II, 517). Man methylirt Protokatechualdehyd-4-Benzyläther (S. 74) und spaltet das Methylirungsproduct mit conc. Salzsäure (Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 82816; *Frdl.* **IV**, 1282) oder mittels geringer Mengen Mineralsäuren in Gegenwart von Alkohol (Böhringer & Söhne, D.R.P. 86789; *Frdl.* **IV**, 1276). Durch 2-stdg. Erhitzen des Gemisches von Monoacetprotokatechualdehyd und Kaliumacetat, welches man bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Dikaliumsalz des Protokatechualdehyds in Gegenwart von Aether erhält, mit wasserfreiem Methylalkohol auf 70—80° (Bertram, D.R.P. 63007; *Frdl.* **III**, 895). Aus Protokatechualdehyd-p-Kohlensäuremethylester (S. 76) und Dimethylsulfat in alkalischer Lösung (Gilliard, Monnet et Cartier, D.R.P. 93187; *Frdl.* **IV**, 1286). Durch 24-stdg. Erhitzen von Vanillinmandeläthersäure (S. 76) oder Vanillin-1¹-Oxy-p-toluyläthersäure (S. 76) mit 5 Thln. conc. Salzsäure auf 80—90° (Majert, D.R.P. 82924; *Frdl.* **IV**, 1275). Durch Kochen von p-Benzolsulfo- oder p-Toluolsulfo-Protokatechualdehyd-m-Methyläther (S. 76) mit Natronlauge (Chem. Fabr. Sch., D.R.P. 80498; *Frdl.* **IV**, 1284). Entsteht neben

Protokatechualdehyd beim Erhitzen von p-Benzolsulfoprotokatechualdehyd mit Methylalkohol und Natriummethylat auf 130° (Chem. Fabr. SCH., D.R.P. 82747; *Frdl.* **IV**, 1286). Durch Erhitzen von Aldehydoguajakolcarbonsäure oder Salzen derselben über 180°, bezw. beim Erhitzen mit Wasser auf ca. 200° unter Druck (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 72600; *Frdl.* **III**, 899). Durch Erhitzen von Vanilloylcarbonsäure über ihren Schmelzpunkt (TIEMANN, *B.* **24**, 2878; vgl. auch: D.R.P. 63027; *Frdl.* **III**, 896). Aus Vanilloylcarbonsäure durch Kochen mit Anilin und Spalten des dadurch entstandenen Vanillinanilids mit 50%iger Schwefelsäure (GASSMANN, *C. r.* **124**, 38). Aus Vanilloylcarbonsäure durch Erhitzen mit Dimethylanilin (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **19**, 76). Aus Guajakol, Chloroform und alkoholischem Kali (TRAUB, D.R.P. 80195; *Frdl.* **IV**, 1287); Trennung des Vanillins von dem hierbei gleichzeitig entstehenden 3-Methyläther des 2,3-Dioxybenzaldehyds(1) (S. 71): GIL., M. et C., D.R.P. 92795; *Frdl.* **IV**, 1289. Durch Eintragen von Guajakol, Formaldehyd und Gusseisenspähnen in eine Lösung von Nitrobenzolsulfonsäure entsteht die Vanillinverbindung der Aminobenzolsulfonsäure, welche in ihre Componenten gespalten werden kann (GEIGY, D.R.P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Aus Oxymethoxybenzylanilin, welches aus Anhydroformaldehydanilin und Guajakol entsteht, durch Oxydation zur entsprechenden Benzalverbindung und darauf folgende Spaltung (Höchster Farbw., D.R.P. 109498; *C.* **1900** II, 457). Durch Oxydation von Eugenol (oder Nelkenöl) mit HgO in alkalischer Lösung (PUM, D.R.P. 92466; *Frdl.* **IV**, 1278). Durch elektrolytische Oxydation von Isoeugenolsalzen (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 92007; *Frdl.* **IV**, 1279). Durch Oxydation von Isoeugenol mit Superoxyden in alkalischer Lösung (HAARMANN & REIMER, D.R.P. 93938; *Frdl.* **IV**, 1277). Durch Einwirkung von Ozon auf Eugenol oder Isoeugenol in essigsaurer Lösung (OTTO, VERLEY, D.R.P. 97620; *Frdl.* **IV**, 1280). Durch Einleiten von Ozon in eine auf 60° erwärmte Lösung von isoeugenolschwefelsaurem Kalium und Erhitzen des dadurch erhaltenen vanillinschwefelsauren Kaliums (S. 76) mit verdünnten Säuren (V., *Bl.* [3] **25**, 48). Durch Oxydation von Isoeugenolbenzyläther mit $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter Schwefelsäure und Spaltung des so entstehenden Protokatechualdehyd-3-Methyl-4-Benzyläthers (S. 75) mit Salzsäure (Bö. & SÖHNE, D.R.P. 65937, 86789; *Frdl.* **III**, 897; **IV**, 1276). Durch Oxydation von Isoeugenol-Acetat und -Benzoat (H. & R., D.R.P. 57568; *Frdl.* **III**, 864). Aus Methylenbisvanillin (S. 75) durch successive Behandlung mit PCl_5 und Wasser (PÉRIGNE, LESAULT & Co., D.R.P. 75264; *Frdl.* **III**, 898). Durch Einwirkung von Chlor auf Methylenbisvanillin (S. 75) und Zerlegen des Products mit Wasser (P., L. & Co., D.R.P. 76061; *Frdl.* **IV**, 1271).

Aeltere Patente über Darstellung von Vanillin vgl.: *Frdl.* **I**, 583—590; vgl. dazu auch: TIEMANN, *B.* **24**, 699.

*S. 100, Z. 23 v. o. statt: „B. **18**" lies: „B. **8**".*
S. 100, Z. 32 v. o. statt: „2039" lies: „2093".

Bestimmung als p-Bromphenylhydrazon: HANUŠ, *C.* **1900** II, 693.

Kp_{15}: 170° (BERTRAM). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 49. Vanillin bildet mit SO_2Cl_2 ein Monochlorderivat vom Schmelzp.: 158—160° (PERATONER, *G.* **28** I, 235); dasselbe (Schmelzp.: 166°) entsteht auch beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Vanillin in Chloroform (MENKE, BENTLEY, *Am. Soc.* **20**, 316). Vanillin liefert mit verdünnter Salpetersäure bei mässiger Wärme Dehydrodivanillin (S. 82), Nitrovanillin (s. u.) und Dinitroguajakol (B., *Am.* **24**, 171; vgl. auch: M., B., *Am. Soc.* **20**, 316). Vanillin wird im Licht durch Alkohol in Dehydrovanillin verwandelt (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 101). Durch Condensation mit Benzaldehyd in Gegenwart von $ZnCl_2$ entsteht Benzaldivanillin (S. 82) (ROGOW, *B.* **34**, 3881).

Verbindung mit Schwefelsäure $C_8H_8O_3 + H_2SO_4$. Schmelzp.: 95—102° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 356). — Verbindung mit Phosphorsäure $C_8H_8O_3.H_3PO_4$. Farblose Prismen. Leicht löslich in Aether (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1135).

Glykovanillin $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_3(O.CH_3).CHO$ *s. Hptw. Bd. III, S. 577 u. Spl. dazu.*

4-Oxy-3-Methoxybenzal-p-Aminophenol $C_{14}H_{13}O_3N = CH_3O.C_6H_3(OH).CH:N.C_6H_4.OH$. *B.* Aus Vanillin (S. 72) und p-Aminophenol in Gegenwart 10%iger Essigsäure (ROGOW, *B.* **31**, 175). — Braunes, krystallinisches Pulver aus Benzol. Schmelzp.: 203°.

4-Oxy-3-Methoxybenzal-p-Anisidin $C_{15}H_{15}O_3N = CH_3O.C_6H_3(OH).CH:N.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Beim Zusammenreiben von Vanillin (S. 72) und p-Anisidin (R., *B.* **31**, 176). — Prismen (aus Benzol oder Ligroïn). Schmelzp.: 137°.

4-Oxy-3-Methoxybenzal-p-Phenetidin $C_{16}H_{17}O_3N + 3H_2O = (CH_3.O)(HO)C_6H_3.CH:N.C_6H_4.O.C_2H_5 + 3H_2O$. *B.* Aus Vanillin (S. 72) und p-Phenetidin bei 140° (GOLDSCHMIDT, D.R.P. 91171; *Frdl.* **IV**, 1183). — Gelbliche, prismatische Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 97° (G.); 102° (ZIMMER & Co., D.R.P. 96342; *Frdl.* **IV**, 1185). — Sulfat. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 148—149° (Z.).

Nitrovanillin $C_8H_7O_5N = (CH_3.O)^3C_6H_2(NO_2)(OH)^4(CHO)^1$. a) 2-Nitrovanillin. *B.* Durch Erwärmen von 2-Nitroacetvanillin (S. 76) mit Natronlauge (PSCHORR, SUMULEANU,

B. **32**, 3408). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 137° (corr.). Löslich in 40 Thln. heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, sehr wenig in kaltem Wasser und Petroleumäther. Färbt sich am Licht rasch braun.

b) 5-Nitrovanillin. *B.* Aus Vanillin (S. 72) durch sehr verdünnte Salpetersäure (neben Dehydrodivanillin, S. 82) oder durch HNO_3 in Eisessig (BENTLEY, *Am.* **24**, 172). — *Darst.* Zu einer Lösung von 10 g Vanillin in Aether tropft man unter Kühlung 12 ccm starke, mit salpetriger Säure gesättigte Salpetersäure (VOGL, *M.* **20**, 384). — Hellgelbe, hexagonale Tafeln aus Eisessig. Schmelzp.: 176° (B.); 172° (V.). Schwer löslich in heissem Alkohol, leicht in heissem Eisessig. Treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus. $KMnO_4$ oxydirt zu Nitrovanillinsäure. Das durch Reduction gebildete Aminoderivat ist zersetzlich. — $K.C_8H_6O_5N + H_2O$. Orangerothe Krystallfasern. Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem Alkohol (B.).

b) ***4-Methyläther des Protokatechualdehyds, Isovanillin** (*S. 101*). *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen der Monokaliumverbindung des Protokatechualdehyds mit CH_3J oder methylschwefelsaurem Kalium in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade (BERTRAM, D.R.P. 63007; *Frdl.* **III**, 895). Durch Verseifung von Acetisovanillin, welches aus Diacetprotokatechualdehyd durch Kochen mit Methylalkohol entsteht (B.). — Kp_{15}: 179°.

S. 101, Z. 26 v. u. statt: „1,196" lies: „1,106 (vgl. Wegscheider, M. ***14****, 383 Anm.).*
S. 101, Z. 23 v. u. streiche den Passus: „Spec. Gew..... M. ***14****, 383."*

***Dimethyläther des Protokatechualdehyds, Vanillinmethyläther, Veratrumaldehyd** $C_9H_{10}O_3 = (CH_3O)_2C_6H_3.CHO$ (*S. 101*). *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Brenzkatechindimethyläther mit wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzen des Reactionsproducts durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (GATTERMANN, *B.* **31**, 1152). Durch Kochen des Phenylimids (Kp_{10}: 235°), welches aus Veratroylcarbonsäure durch Kochen mit Anilin entsteht, mit Schwefelsäure (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 946). — Kp_{10}: 154—155°.

3,4-Dimethoxybenzal-p-Phenetidin $C_{17}H_{19}O_3N + 2H_2O = (CH_3.O)_2C_6H_3.CH:N.C_6H_4.O.C_2H_5 + 2H_2O$. *B.* Aus Vanillinmethyläther (s. o.) und p-Phenetidin bei 110° (GOLDSCHMIDT, D.R.P. 92757; *Frdl.* **IV**, 1184). — Gelbes Pulver aus Wasser. Schmelzp.: 210°. Unlöslich in Aether.

Dibromveratrumaldehyd $(CH_3.O)_2C_6HBr_2.CHO$ *s. Hptw. Bd. III, S. 99.*

Nitroveratrumaldehyd $C_9H_9O_5N = (CH_3.O)_2{}^{3,4}C_6H_2(NO_2)(CHO)^1$. a) 2-Nitroverbindung. *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von in n-KOH gelöstem 2-Nitrovanillin (S. 73—74) mit CH_3J auf 100° (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **32**, 3409). — Prismen (aus Alkohol + Wasser), die sich am Licht langsam gelb färben. Leicht löslich, ausser in Petroleumäther und Wasser. Schmelzp.: 55—56° (P., S., *B.* **33**, 1816 Anm.).

b) 6-Nitroverbindung. *B.* Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Vanillinmethyläther (s. o.) bei 5—10° (P., S., *B.* **32**, 3412). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 132—133° (corr.). Leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig und heissem Alkohol.

Protokatechualdehyd-3-Aethyläther $C_9H_{10}O_3 = (C_2H_5.O)^3(HO)^4C_6H_3(CHO)^1$. *B.* Durch Erhitzen von Protokatechualdehyd in alkoholischem Kali mit Aethylhalogeniden oder ätherschwefelsauren Salzen auf 130° (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 81071; *Frdl.* **IV**, 1281). Durch Erhitzen des 3-Aethyl-4-Benzyläthers (S. 75) mit conc. Salzsäure (Chem. Fabr. SCH., D.R.P. 85196; *Frdl.* **IV**, 1284). Durch Kochen von p-Benzolsulfoprotokatechualdehyd-m-Aethyläther (S. 76) mit Natronlauge unter Luftabschluss (Chem. Fabr. SCH., D.R.P. 81352; *Frdl.* **IV**, 1285). Aus Brenzkatechinmonoäthyläther, Chloroform und Natron neben m-Aethoxysalicylaldehyd, welcher durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf abzutrennen ist (Chem. Fabr. SCH., D.R.P. 90395; *Frdl.* **IV**, 1289). — Schüppchen aus Wasser. Schmelzp.: 77,5°. Riecht intensiv nach Vanille.

S. 101, Z. 7 v. u. statt: „1120" lies: „1129".

3-Propyläther $C_{10}H_{12}O_3 = (C_3H_7.O)(HO)C_6H_3.CHO$. Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 82° (Chem. Fabr. SCH., D.R.P. 85196; *Frdl.* **IV**, 1284).

3-Isobutyläther $C_{11}H_{14}O_3 = (C_4H_9.O)(HO)C_6H_3.CHO$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 94° (Chem. Fabr. SCH., D.R.P. 85196; *Frdl.* **IV**, 1284).

3-Benzyläther $C_{14}H_{12}O_3 = (C_6H_5.CH_2.O)(HO)C_6H_3.CHO$. *B.* Neben dem 4-Benzyläther (s. u.), durch Erhitzen von Protokatechualdehyd mit Benzylchlorid und alkoholischem Kali (Chem. Fabr. SCHERING, 82816; *Frdl.* **IV**, 1283). — Schmelzp.: 113—114°.

4-Benzyläther $C_{14}H_{12}O_3 = (C_6H_5.CH_2.O)(HO)C_6H_3.CHO$. *B.* Aus Protokatechualdehyd und Benzylchlorid in alkoholischem Kali, neben dem 3-Benzyläther (s. o.) (Chem. Fabr. SCH., D.R.P. 82816; *Frdl.* **IV**, 1282). — Blätter (aus Spiritus). Schmelzp.: 122°.

3-Methyl-4-Benzyläther $C_{15}H_{14}O_3 = (C_6H_5.CH_2.O)(CH_3.O)C_6H_3.CHO$. *B.* Durch Oxydation von Isoeugenolbenzyläther mit $K_2Cr_2O_7$ + Schwefelsäure (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 65937; *Frdl.* **III**, 897). — Nadeln oder Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 63—64°.

3-Aethyl-4-Benzyläther $C_{16}H_{16}O_3 = (C_6H_5.CH_2.O)(C_2H_5.O)C_6H_3.CHO$. *B.* Durch Erwärmen des 4-Benzyläthers (S. 74) mit C_2H_5J in alkoholischem Kali (Chem. Fabr. SCH., D.R.P. 85196; *Frdl.* **IV**, 1283). — Undeutliche Kryställchen. Schmelzp.: 57°.

3-Propyl-4-Benzyläther $C_{17}H_{18}O_3 = (C_6H_5.CH_2.O)(C_3H_7.O)C_6H_3.CHO$. Rhombische Kryställchen (aus Spiritus). Schmelzp.: 74° (Chem. Fabr. SCH., D.R.P. 85196; *Frdl.* **IV**, 1284).

3-Isobutyl-4-Benzyläther $C_{18}H_{20}O_3 = (C_6H_5.CH_2.O)(C_4H_9.O)C_6H_3.CHO$. Nadeln (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 42,5° (Chem. Fabr. SCH., D.R.P. 85196; *Frdl.* **IV**, 1284).

***Protokatechualdehydmethylenäther, Piperonal** $C_8H_6O_3 = CH_2:O_2:C_6H_3.CHO$ (*S. 102*). *B.* Durch Oxydation von Safrol (Spl. Bd. II, S. 588) oder Isosafrol (Spl. Bd. II, S. 590) mit Ozon (OTTO, VERLEY, D.R.P. 97620; *C.* **1898** II, 693).

Verbindung mit Schwefelsäure $2C_8H_6O_3 + 3H_2SO_4$. *B.* Durch Lösen von Piperonal in H_2SO_4 (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 356). — Tafeln. Schmelzp.: 70—79°.

Piperonaldimethylacetal $C_{10}H_{12}O_4 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH(O.CH_3)_2$. *B.* Beim 40-stdg. Erhitzen von Piperonal (s. o.) mit der vierfachen Menge 1%iger methylalkoholischer Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3058). Aus Piperonal und salzsaurem Formiminomethyläther in stark gekühltem Methylalkohol (CLAISEN, *B.* **31**, 1016). — Flüssig. Kp_{757}: 271—272° (corr.) (E. F., G.). Kp: 267—269°; D: 1,206 (CL.).

Piperonaldiäthylacetal $C_{12}H_{16}O_4 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Piperonal (s. o) und salzsaurem Formiminoäthyläther (Spl. Bd. I, S. 840) in stark gekühltem Alkohol (CL., *B.* **31**, 1016). — Flüssig. Kp_{11}: 153—154°. Kp_{760}: 279—281°. D: 1,129.

***6-Nitropiperonal** $C_8H_5O_5N = CH_2:O_2:C_6H_2(NO_2).CHO$ (*S. 103*). Verwandelt sich durch Belichtung in Nitrosopiperonylsäure (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **11** I, 280).

*Piperonal und Basen (*S. 103*). **Piperonalimid-Chlorhydrat** $C_8H_7O_2N.HCl = CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CH:NH(HCl)$. *B.* Aus Phenyldithiobiazolonpiperonalsulfim (Spl. zu Bd. IV, S. 684) durch alkoholische Salzsäure (BUSCH, WOLFF, *J. pr.* [2] **60**, 201). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: (nach Erweichen bei 180°) 229—230° unter Zersetzung.

Piperonal-Methylimid $C_9H_9O_2N = CH_2:O_2:C_6H_3.CH:N.CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Piperonal (s. o.) und 33%iger wässeriger Methylaminlösung (Spl. Bd. I, S. 596) (ANDREE, *B.* **35**, 420). — Wachsartige Masse von eigenthümlichem Geruch. Schmelzp.: 46°. Kp_{16}: 148°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Piperonal-Aethylimid $C_{10}H_{11}O_2N = CH_2:O_2:C_6H_3.CH:N.C_2H_5$. Weisse Masse. Schmelzp.: 51° (A., *B.* **35**, 421).

***Piperonalaminoacetal** $C_{14}H_{19}O_4N = CH_2:O_2:C_6H_3.CH:N.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$ (*S. 103, Z. 12 v. u.*). *B.* {....(FRITSCH,....}; D.R.P. 86561; *Frdl.* **IV**, 1150).

S. 103, Z. 11 v. u. statt: „186" lies: „286".

Piperonal-p-Aminophenol $C_{14}H_{11}O_3N = CH_2:O_2:C_6H_3.CH:N.C_6H_4.OH$. *B.* Aus Piperonal (s. o.) und p-Aminophenol (Spl. Bd. II, S. 397) in Gegenwart von 10%iger Essigsäure (ROGOW, *B.* **31**, 175). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 208° bis 209°. Leicht löslich in Aceton und Essigester, schwer in Aether und Ligroïn.

Piperonal-p-Anisidin $C_{15}H_{13}O_3N = CH_2:O_2:C_6H_3.CH:N.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus Piperonal (s. o.) und p-Anisidin (Spl. Bd. II, S. 397) in Gegenwart von 10%iger Essigsäure (R., *B.* **31**, 175). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in Aceton, Essigester und $CHCl_3$, ziemlich in Benzol und Aether.

Piperonal-p-Phenetidin $C_{16}H_{15}O_3N = CH_2:O_2:C_6H_3.CH:N.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Piperonal (s. o.) mit 1 Mol.-Gew. p-Phenetidin (Spl. Bd. II, S. 397) auf 150° (GOLDSCHMIDT, *B.* **29**, 2328). — Blätter. Schmelzp.: 105°.

Piperonalbenzylamin $C_{15}H_{13}O_2N = CH_2:O_2:C_6H_3.CH:N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Man löst Isosafrolnitrosit (Spl. Bd. II, S. 590) in Benzylamin (Spl. Bd. II, S. 286) und fügt Wasser zur Lösung (ANGELI, RIMINI, *G.* **26** I, 7; vgl. *B.* **29** Ref., 302). — Schmelzp.: 76°.

Methylenbisvanillin $C_{17}H_{16}O_6 = CH_2[O.C_6H_3(O.CH_3)(CHO)]_2$. *B.* Durch Oxydation von Methylenbisisoeugenol (Spl. Bd. II, S. 590) mit Chromsäure (PÉRIGNE, LÉSAULT & Co., D.R.P. 75264, 76061; *Frdl.* **III**, 898; **IV**, 1272). — Nadeln aus Alkohol oder Essigsäure. Schmelzp.: 155—156°. Wird beim Erwärmen mit PCl_5 und Behandlung des Reactionsproducts mit Wasser in Vanillin (S. 72) übergeführt. Das Chlorderivat der Verbindung wird von Wasser in Vanillin, CO_2 und HCl zerlegt.

Aethylenäther des Protokatechualdehyds $C_9H_8O_3 = \begin{matrix}CH_2.O\\ \vdots\\ CH_2.O\end{matrix}{>}C_6H_3.CHO$. *B.*

Aus Natrium-Protokatechualdehyd und Aethylenbromid (MOUREU, *C. r.* **126**, 1427). — Angenehm riechende Nadeln. Schmelzp.: 50—51,5°. Kp: 299°.

Vanillinschwefelsäure $C_8H_8O_6S = C_6H_3(CHO)(O.CH_3)(O.SO_3H)$. *B.* Siehe Vanillin (S. 73) (VERLEY, *Bl.* [3] **25**, 48). — Kaliumsalz. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 200°. Sehr leicht löslich in Wasser.

***Acetvanillin** $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3.O)(CH_3.CO.O)C_6H_3.CHO$ (*S. 104*). *Darst.* Die Lösung von Vanillin (S. 72) in n-KOH wird mit wenig mehr als der berechneten Menge in Aether gelöstem Essigsäureanhydrid einige Male durchgeschüttelt (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **32**, 3407). — Durch die Einwirkung rauchender Salpetersäure entsteht 2-Nitro-Acetvanillin (s. u.).

Nitro-Acetvanillin $C_{10}H_9O_6N = (C_2H_3O_2)^4(CH_3.O)^3C_6H_2(NO_2)(CHO)^1$. a) 2-Nitroverbindung. *B.* Durch langsames Eintragen von Acetvanillin in die vierfache Menge eisgekühlter, rother, rauchender Salpetersäure (P., S., *B.* **32**, 3407). — Nadeln aus Alkohol + Wasser. Derbe Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 85—87°. Sehr leicht löslich, ausser in Ligroïn und Wasser. Färbt sich am Licht rasch gelb.

b) 5-Nitroverbindung. *B.* Durch Kochen von 5-Nitrovanillin (S. 74) mit Essigsäure anhydrid (VOGL, *M.* **20**, 386). — Gelbe Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 88°. Wird von heissem Alkohol wieder gespalten.

Protokatechualdehyd-p-Kohlensäuremethylester $C_9H_8O_5 = C_6H_3(CHO)^1(OH)^3(O.CO_2.CH_3)^4$. *B.* Entsteht neben dem isomeren m-Ester beim Behandeln von Protokatechualdehydmonokaliumsalz in Chloroform mit Chlorameisensäuremethylester (GILLIARD, MONNET et CARTIER, D.R.P. 93187; *Frdl.* **IV**, 1286). — Schmelzp.: 98—99°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in Aether, Alkohol und Ligroïn. Spaltet die $CO_2.CH_3$-Gruppe leicht ab. Giebt mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung Vanillin (S. 72).

Vanillinäthylcarbonat $C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_3(COH)^1(O.CH_3)^3)(O.CO_2.C_2H_5)^4$. *B.* Aus Vanillin (S. 72) und Chlorameisensäureäthylester (ZIMMER & Co., D.R.P. 101684; *C.* **1899** I, 1174). — Nadeln. Schmelzp.: 74—75°. Riecht ganz schwach nach Vanille. Sehr wenig löslich in Wasser.

p-Phenetidinderivat $C_{19}H_{21}O_5N = C_6H_3(O.CO_2.C_2H_5)^4(O.CH_3)^3(CH:N.C_6H_4.O.C_2H_5)^1$. Schmelzp.: 87—88° (Z. & Co., D.R.P. 101684; *C.* **1899** I, 1174).

Vanillinmandeläthersäure $C_{16}H_{14}O_5 = HO_2C.CH(C_6H_5).O.C_6H_3(O.CH_3).CHO$. *B.* Aus Isoeugenolmandeläthersäure durch Oxydation mit Chromsäure oder alkalischer Permanganatlösung (MAJERT, D.R.P. 82924; *Frdl.* **IV**, 1275). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 81—82°.

Vanillin-1¹-Oxy-p-toluyläthersäure $C_{16}H_{14}O_5 = HO_2C.C_6H_4.CH_2.O.C_6H_3(O.CH_3).CHO$. *B.* Durch Oxydation von Isoeugenol-1¹-Oxy-p-toluyläthersäure mit Chromsäure oder alkalischer Permanganatlösung (M., D.R.P. 82924; *Frdl.* **IV**, 1275). — Schmelz.p: 195°.

m-Benzolsulfoprotokatechualdehyd $C_{13}H_{10}O_5S = (C_6H_5.SO_2.O)^3C_6H_3(OH)^4(CHO)^1$. *B.* Aus den trocknen Monoalkalisalzen des Aldehyds und Benzolsulfochlorid in einem indifferenten Lösungsmittel (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 76493; *Frdl.* **IV**, 135). — Schmelzp.: gegen 147°.

p-Benzolsulfoprotokatechualdehyd $C_{13}H_{10}O_5S = (C_6H_5.SO_2.O)^3C_6H_3(OH).^4(CHO)^1$. *B.* Aus Protokatechualdehyd und Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung, neben geringen Mengen der m-Verbindung (s. o.) (Chem. Fabr. SCH., D.R.P. 76493; *Frdl.* **IV**, 135). — Spiesse (aus Toluol). Schmelzp.: gegen 110°. Giebt beim Erhitzen mit Methylalkohol + Natriummethylat ein Gemisch von Protokatechualdehyd und Vanillin (Chem. Fabr. SCH., D.R.P. 82747; *Frdl.* **IV**, 1286).

p-Benzolsulfoprotokatechualdehyd-m-Methyläther $C_{14}H_{12}O_5S = C_6H_5.SO_2.O.C_6H_3(O.CH_3).CHO$. *B.* Aus p-Benzolsulfoprotokatechualdehyd (s. o.) und CH_3J in methylalkoholischem Kali (Chem. Fabr. SCH., D.R.P. 80498; *Frdl.* **IV**, 1284). Aus Vanillin (S. 72) durch Einwirkung von $C_6H_5.SO_2Cl$ in alkalischer Lösung (GEORGESCO, *C.* **1900** I, 543). — Krystalle. Schmelzp.: 69—70° (Chem. Fabr. SCH.); 68—69° (G.).

p-Benzolsulfoprotokatechualdehyd-m-Aethyläther $C_{15}H_{14}O_5S = C_6H_5.SO_2.O.C_6H_3(O.C_2H_5).CHO$. Derbe Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 72° (Chem. Fabr. SCH., D.R.P. 81352; *Frdl.* **IV**, 1285).

p-Toluolsulfoprotokatechualdehyd $C_{14}H_{12}O_5S = CH_3.C_6H_4.SO_2.O.C_6H_3(OH).CHO$. Krystallwarzen aus Toluol, die gegen 118° schmelzen (Chem. Fabr. SCH., 76493; *Frdl.* **IV**, 136).

p-Toluolsulfoprotokatechualdehyd-m-Methyläther $C_{15}H_{14}O_5S = CH_3.C_6H_4.SO_2.O.C_6H_3(O.CH_3).CHO$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: gegen 115° (Chem. Fabr. SCH. D.R.P. 80498; *Frdl.* **IV**, 1284).

Aldazin des Veratrumaldehyds $C_{18}H_{20}O_4N_2 = [(CH_3.O)_2C_6H_3.CH:N.]_2$. *B.* Durch Zersetzung von Veratroylcarbonsäurehydrazon (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 946). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 190°.

Piperonalthiosemicarbazon $C_9H_9O_2N_3S = CH_2:O_2:C_6H_3.CH:N.NH.CS.NH_2$. Krystalle aus 50%igem Alkohol. Schmelzp.: 185° (NEUBERG, NEIMANN, *B.* **35**, 2053). — Ag. $C_9H_8O_2N_3S$. Weisses Pulver. Sehr beständig.

Vanillinbenzoylhydrazon $C_{15}H_{14}O_3N_2 = (CH_3.O)C_6H_3(OH).CH:N.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Vanillin (S. 72) und Benzoylhydrazin in wässeriger, warmer Lösung (HANUŠ, *C.* **1900** II, 692). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 124,5°.

Protokatechualdoxim $C_7H_7O_3N = (OH)_2C_6H_3.CH:N.OH$. Krusten. Schmelzp.: 149—151° (unter Zersetzung) (WEGSCHEIDER, *M.* **17**, 252). Sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Wasser und Alkohol.

N-Phenylvanillinisooxim $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5.N\overset{}{\underset{\diagdown O \diagup}{——}}CH.C_6H_3(OH)(O.CH_3)$. *B.* Durch elektrolytische Reduction von Nitrobenzol bei Gegenwart von Vanillin (S. 72) und conc. Schwefelsäure (BAYER & Co., D.R.P. 96564; *C.* **1898** II, 80). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 207—208°. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet es sich in Vanillin und p-Aminophenol.

Glykovanillinoxim $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_3(O.CH_3).CH:N.OH$ *s. Hptw. Bd. III, S. 578.*

Oxim des 5-Nitrovanillins $C_8H_8O_5N_2 = C_6H_2(NO_2)^5(OH)^4(O.CH_3)^3(CH:NOH)^1$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 5-Nitrovanillins (S. 74) mit salzsaurem Hydroxylamin in wässeriger Lösung (VOGL, *M.* **20**, 387). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 200—201°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Vanillinmethyläther-Oxim (vgl S. 71) $C_9H_{11}O_3N = OH.N:CH.C_6H_3(O.CH_3)_2$. Prismen. Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (FULDA, *M.* **23**, 913).

Aethylenätherprotokatechualdoxim (vgl. S. 75—76) $C_9H_9O_3N =$

$$OH.N:CH.C_6H_3{<}\begin{matrix}O.CH_2\\ \vdots\\ O.CH_2\end{matrix}$$ Schmelzp.: 75—75,5° (MOUREU, *C. r.* **126**, 1428).

2. *Aldehyde $C_8H_8O_3$ (*S. 105*).

1) ****1-Methyl-2-Methylalphendiol(3,5), Orcinaldehyd*** $CH_3.C_6H_2(OH)_2.CHO$ (*S. 105*). *B.* Aus Orcin (Spl. Bd. II, S. 581), analog dem p-Oxybenzaldehyd (S. 59) (GEIGY, D.R.P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Durch Hydrolyse des Oxims (s. u.) mit verdünnter Schwefelsäure (SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 1444; D.R.P. 114195; *C.* **1900** II, 995). Durch Zersetzung des entsprechenden Aldimids, welches aus Orcin, HCN und HCl in absolutem Alkohol mit oder ohne Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht, mit siedendem Wasser (GATTERMANN, BERCHELMANN, *B.* **31**, 1768; G., KÖBNER, *B.* **32**, 279). — Schmelzp.: 180° (G., K.); 181—182° (SCH., B.).

Oxim $C_8H_9O_3N = CH_3.C_6H_2(OH)_2.CH:N.OH$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht durch Einleiten von HCl in eine Suspension von Orcin (Spl. Bd. II, S. 581) und Knallquecksilber (Spl. Bd. I, S. 803) in absolutem Aether (SCH., B., *B.* **34**, 1444; D.R.P. 114195; *C.* **1900** II, 995). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 200°.

3) ***1-Methyl-2-Methylalphendiol(4,5)*** $CH_3.C_6H_2(OH)_2.CHO$. **4-Methyläther, Homovanillin** $C_9H_{10}O_3 = (CH_3)^1C_6H_2(O.CH_3)^4(OH)^5(CHO)^2$. *B.* Aus dem 4-Methyläther des Homobrenzkatechins (Spl. Bd. II, S. 579) mit Chloroform und Natron (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 91170; *Frdl.* **IV**, 1290). — Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol.

4-Aethyläther $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_2(O.C_2H_5)(OH).CHO$. *B.* Aus dem 4-Aethyläther des Homobrenzkatechins (Spl. Bd. II, S. 579) mit Chloroform und Natron (Chem. Fabr. v. H., D.R.P. 91170; *Frdl.* **IV**, 1290). — Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol.

4) ***o-Oxymandelsäurealdehyd*** $HO.C_6H_4.CH(OH).CHO$. *B.* Neben Monochlorcumaron beim Behandeln von Cumarondichlorid (Spl. Bd. II, S. 981) mit wässeriger Natriumacetatlösung (STÖRMER, *A.* **313**, 96). — Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 63—64°. Ziemlich löslich in heissem Wasser. Färbt sich mit $FeCl_3$ in wässeriger Lösung stark rothviolett, mit NaOH dagegen sofort gelb; erwärmt man die Lösung in Natronlauge einige Zeit, so entweicht ein Silbernitratlösung reducirendes Gas (Formaldehyd?) und beim Ansäuern der Lösung fällt Salicylaldehyd (S. 49) aus. Giebt ein in nicht ganz reinem Zustande bei 189—190° schmelzendes Semicarbazon.

5) ***1-Methylol-3-Methylalphenol(4), 3-Aldehydo-4-Oxybenzylalkohol*** $(HO)^4C_6H_3(CH_2.OH)^1(CHO)^3$. *B.* Durch 10 Minuten langes Kochen von 10 g Salicylaldehyd

(S. 49) mit 15 g 40%iger Formaldehydlösung und 50 g conc. Salzsäure und Auskochen des Products mit Wasser (STÖRMER, BEHN, *B.* **34**, 2456). Aus den 1[1]-Halogenderivaten des 1-Methyl-3-Methylalphenols(4) (S. 63—64) durch Einwirkung von Wasser oder wässerigem Aceton (AUWERS, HUBER, *B.* **35**, 126). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 108°. Löslich in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol und Chloroform. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung intensiv violett. Die gelbe alkalische Lösung, sowie die farblose wässerige Lösung färben die Haut intensiv gelb. Erzeugt in Eiweisslösung eine grünlichgelbe Färbung. Durch folgeweise Methylirung und Oxydation entsteht Methyläther-4-Oxyisophtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1937).

1[1]-Monacetylderivat, 3-Aldehydo-4-Oxybenzylacetat $C_{10}H_{10}O_4 = HO.C_6H_3(CH_2.O.CO.CH_3)CHO$. *B.* Aus den 1[1]-Halogenderivaten des 1 Methyl-3-Methylalphenols(4) (S. 63—64) und Natriumacetat (A., H., *B.* **35**, 127). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 61—62°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Löst sich beim vorsichtigen Behandeln mit verdünnter Natronlauge; die Lösung zersetzt sich in kurzer Zeit. Wird durch Kochen mit Aceton nicht verändert. Durch Einwirkung von Br + HBr entsteht das 1[1],5-Dibromderivat des 1-Methyl-3-Methylalphenols(4) (S. 63—64).

5-Brom-3-Aldehydo-4-Oxybenzylalkohol $C_8H_7O_3Br = HO.C_6H_2Br(CH_2.OH).CHO$. *B.* Aus dem 1[1],5-Dibromderivat des 1-Methyl-3-Methylalphenols(4) (S. 63—64) und wässerigem Aceton (AUWERS, HUBER, *B.* **35**, 128). — Gelblichweisse Nädelchen. Schmelzp.: 84° bis 85°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Die wässerige Lösung färbt die Haut gelb.

5-Brom-3-Aldehydo-4-Oxybenzylacetat $C_{10}H_9O_4Br = HO.C_6H_2Br(CH_2.O.CO.CH_3).CHO$. *B.* Aus dem 1[1],5-Dibromderivat des 1-Methyl-3-Methylalphenols(4) (S. 63—64) und Natriumacetat (A., H., *B.* **35**, 129). — Nadeln. Schmelzp.: 102°.

Aldazin des 3-Aldehydo-4-Oxybenzylalkohols, 3,3′-Dimethylol-6,6′-Dioxybenzalazin $C_{16}H_{16}O_4N_2 = [HO.C_6H_3(CH_2.OH).CH:N—]_2$. *B.* Aus 3-Aldehydo-4-Oxybenzylalkohol und Hydrazinsulfat (STÖRMER, BEHN, *B.* **34**, 2457). — Krystallpulver aus Alkohol. Schmelzp.: 219°. Fast unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol.

Oxim $C_8H_9O_3N = HO.C_6H_3(CH_2.OH).CH:NOH$. Gelblichweisse Nadeln. Schmelzpunkt: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol (AUWERS, HUBER, *B.* **35**, 127). — Liefert durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid Diacetyl-Oxymethylsalicylsäurenitril.

1[1]-Acetylderivat des Oxims $C_{10}H_{11}O_4N = HO.C_6H_3(CH_2.O.C_2H_3O).CH:N.OH$. Nädelchen (aus Benzol-Ligroïn). Schmelzp.: 133—134°. Unlöslich in Ligroïn, sonst leicht löslich (A., H., *B.* **35**, 127).

Derivate von Aldehyden $C_8H_8O_3$ unbekannter Stellung. **x-Chloromethylvanillin** $C_9H_9O_3Cl = C_6H_2(CH_2Cl)(OH)(O.CH_3)(CHO)$. *B.* Aus Vanillin (S. 72), Formaldehyd und Chlorwasserstoff (BAYER & Co., D.R.P. 114194; *C.* **1900** II, 928). Aus Vanillin, Chlormethylalkohol (Spl. Bd. I, S. 78) und Phosphoroxychlorid (B. & Co., D.R.P. 120374; *C.* **1901** I, 1126). — Blättchen. Schmelzp.: 127°.

Jodomethylvanillin $C_9H_9O_3J$. *B.* Man versetzt in Eisessig gelöstes Vanillin (S. 72) mit Jodmethylalkohol und giebt Phosphoroxychlorid zu (B. & Co., D.R.P. 120374; *C.* **1901** I, 1126). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol, Aether, Eisessig. Beim Stehen im Lichte werden die Lösungen röthlich.

3. *Aldehyde $C_9H_{10}O_3$ (*S. 105—106*).

1) ***1-Methylal-2-Aethylphendiol(4,5)*** $C_2H_5.C_6H_2(OH)_2.CHO$ (*S. 105—106*).

***Hydrastinin** $C_{11}H_{13}O_3N = CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2(CHO).CH_2.CH_2.NH.CH_3$ (*S. 105*). Geht bei der Elektrolyse in verdünnter Schwefelsäure in Hydrohydrastinin (Hptw. Bd. IV, S. 202) über (BANDOW, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 1578).

S. 105, Z. 1 v. u. statt: „$C_{13}H_8NO_3Cl$“ lies: „$C_{13}H_{18}O_3NCl$“.
S. 106, Z. 3 v. o. statt: „$C_{13}H_8NJO_3$“ lies: „$C_{13}H_{18}O_3NJ$“.

2) ***Phenylglycerinaldehyd*** $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CHO$. *B.* Durch Verseifen seines Dimethylacetals (s. u.) mit ¼%iger Salzsäure oder 1%iger Schwefelsäure (E. FISCHER, HOFFA, *B.* 31, 1996). — Liess sich aus der Lösung nur in Form eines anscheinend polymerisirten Products abscheiden. Glänzende Blättchen aus Methyl- oder Aethyl-Alkohol + Wasser. Schmelzp.: 114—125°. Schwer löslich in Aether und Wasser. Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt. — $C_9H_{10}O_3.NaHSO_3$. Nädelchen aus Wasser. Löslich in 7—8 Thln. heissem Wasser, sehr wenig löslich in $NaHSO_3$-Lösung.

Dimethylacetal $C_{11}H_{16}O_4 = C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH(O.CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von Zimmtaldehyddimethylacetal (S. 46) mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung bei 0° (E. F., H., *B.* **31**, 1995). — Blättchen oder Rhomben-ähnliche Tafeln aus Aether + Petroleumäther.

Schmelzp.: 79—80° (corr.). Zum Theil unzersetzt destillirbar. Löslich in weniger als der gleichen Menge heissen Wassers, sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, etwas schwerer in Aether, ziemlich schwer in Petroleumäther. Wird von 1/4 %iger Salzsäure bei 50° zu Phenylglycerinaldehyd verseift.

3) ***1-Methoäthylalphendiol(3,4), 3,4-Dioxyhydratropaaldehyd*** $(OH)_2C_6H_3.CH(CH_3).CHO$. **Dimethyläther, 3,4-Dimethoxyhydratropaaldehyd** $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3.O)_2C_6H_3.CH(CH_3).CHO$. *B.* Aus Methylisoeugenol und Jod bei Gegenwart von gelbem HgO (BOUGAULT, *A. ch.* [7] **25**, 559). — Schmelzp.: 44°. Löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Petroleumäther, unlöslich in kaltem Wasser. Mit Wasserdampf nicht merklich flüchtig. Wird durch Ag_2O in alkalischer Lösung zu 3,4-Dimethoxyhydratropasäure, durch CrO_3 zu Acetoveratron (S. 108) oxydirt.

Methylen-3,4-Dioxyhydratropaaldehyd $C_{10}H_{10}O_3 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH(CH_3).CHO$. *B.* Isosafrol wird mit Jod und HgO oxydirt (B., *Bl.* [3] **25**, 856; *A. ch.* [7] **25**, 549). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 279—280°. D^{15}: 1,203. Fast unlöslich in Wasser. Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht Acetopiperon (S. 108). — Bisulfitverbindung $C_{10}H_{10}O_3.NaHSO_3$.

3,4-Dimethoxyhydratropaaldoxim $C_{11}H_{15}O_3N = (CH_3.O)C_6H_3.CH(CH_3).CH:NOH$. Schmelzp.: 77° (B., *A. ch.* [7] **25**, 562).

Methylen-3,4-Dioxyhydratropaaldoxim $C_{10}H_{11}O_3N = CH_2:O_2:C_6H_3.CH(CH_3).CH:N.OH$. Schmelzp.: 71° (B., *A. ch.* [7] **25**, 552).

4) ***1-Methyl-3-Methylol-5-Methylalphenol(6)*** $(CH_3)^1C_6H_2(OH)^6(CHO)^5CH_2.OH)^3$. *B.* Aus o-Homosalicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 89) und Formaldehyd durch Kochen mit conc. Salzsäure und Auskochen des Products mit Wasser (STÖRMER, BEHN, *B.* **34**, 2458). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 83°. Leicht löslich, ausser in Petroleumäther.

4. Aldehyde $C_{11}H_{14}O_3$.

1) ***3-o-Oxyphenyl-2,2-Dimethylpropanol(3)-al(1)*** $OH.C_6H_4.CH(OH).C(CH_3)_2.CHO$ (?). *B.* Durch Condensation von Isobutyraldehyd und Salicylaldehyd (S. 49) in Gegenwart von K_2CO_3 oder HCl (HERZOG, KRUH, *M.* **21**, 1095; **22**, 311). — Zähe Flüssigkeit. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether, Chloroform und Eisessig. Zerfällt bei höherer Temperatur wieder in die Componenten. Durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig entsteht eine bei 64—66° schmelzende, farblose, krystallinische Verbindung $C_{10}H_{12}O_2$ (o-Isopropylacetophenon?).

3-o-Aethoxyphenyl-2,2-Dimethylpropanol(3)-al(1) $C_{13}H_{18}O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.CH(OH).C(CH_3)_2.CHO$. *B.* Aus Isobutyraldehyd und Salicylaldehyd-Aethyläther (Hptw. Bd. III, S. 67) in Gegenwart von K_2CO_3 (H., K., *M.* **21**, 1108; **22**, 311). — Krystallinisch. Zersetzt sich bei 190—193°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform.

Oxim des o-Oxyphenyldimethylpropanolals $C_{11}H_{15}O_3N = HO.C_6H_4.CH(OH).C(CH_3)_2.CH:N.OH$. Gelbe Flüssigkeit von phenolartigem Geruch (HERZOG, KRUH, *M.* **21**, 1098).

2) ***3-p-Oxyphenyl-2,2-Dimethylpropanol(3)-al(1)*** $OH.C_6H_4.CH(OH).C(CH_3)_2.CHO$. **Aethyläther, 3-p-Aethoxyphenyl-2,2-Dimethylpropanol(3)-al(1)** $C_{13}H_{18}O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.CH(OH).C(CH_3)_2.CHO$. *B.* Durch Condensation von p-Aethoxybenzaldehyd (S. 60) mit Isobutyraldehyd mittels conc. K_2CO_3-Lösung (HILDESHEIMER, *M.* **22**, 499). — Weisse krystallinische Flocken (aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt). Schmelzp.: 66—67°. Kp_{20}: 252—254° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Ammoniakalische Silberlösung wird reducirt.

5. Aldehyd $C_{15}H_{22}O_3 = C_6H_5.CH(OH).C(CH_3)_2.CH(OH).C(CH_3)_2.CHO$?. *B.* Durch Condensation von 2 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd bei Einwirkung von conc. Pottaschelösung oder festem KOH (STRITAR, *M.* **20**, 617). — Nadeln (aus Eisessig + Wasser). Schmelzp.: 94°. Ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Kochen mit verdünnten Säuren tritt Spaltung in die Componenten ein. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Phenyloxypivalinsäure (Hptw. Bd. II, S. 1591). Durch Einwirkung von Phenylhydrazin entsteht wahrscheinlich das Phenylhydrazon $C_6H_5.CH(OH).C(CH_3)_2.CH:N.NH.C_6H_5$.

B. *Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_3$ bis $C_nH_{2n-12}O_3$ (*S. 106—107*).

I. *Aldehyde $C_8H_6O_3$ (*S. 106*).

4) ***4-Oxyphtalaldehyd*** $(HO)^4C_6H_3(CHO)_2^{1,2}$. **4-Oxy-3,5,6-Tribromphtalaldehyd** $C_8H_3O_3Br_3 = HO.C_6Br_3(CHO)_2$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen des Pentabrom-m-Homo-

p-Oxybenzaldehyds (S. 64) mit Kalk und Wasser, neben einer isomeren Verbindung vom Schmelzp.: 245—247° (AUWERS, BURROWS, *B.* **32**, 3043). Durch Kochen des Pentabrom-m-Homo-p-Oxybenzaldehyds mit Natriumacetat und Verseifung der erhaltenen Diacetylverbindung $HO.C_6Br_3(CHO).CH(O.CO.CH_3)_2$ (A., B.). — Prismen und Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 202°. Leicht löslich, ausser in Benzol, Toluol und Ligroïn.

4-Acetoxy-3,5,6-Tribromphtalaldehyd $C_{10}H_5O_4Br_3 = (CH_3.CO.O)C_6Br_3(CHO)_2$. Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 205—209°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Ligroïn (A., B., *B.* **32**, 3045).

IV. *Aldehyde mit vier Atomen Sauerstoff (*S. 107—109*).

A. *Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_4$ (*S. 107—108*).

I. *Trioxybenzaldehyde $C_7H_6O_4$ (*S. 107—108*).

2) ***1-Methylalphentriol(2,3,4), Pyrogallolaldehyd*** $(HO)_3C_6H_2.CHO$ (*S. 107*). *B.* Durch Hydrolyse des Oxims (s. u.) mit siedender, verdünnter Schwefelsäure (SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 1445; D.R.P. 114195; *C.* **1900** II, 995). Durch Erwärmen einer alkalischen Lösung von Pyrogallolaldehydanilin (s. u.) im Wasserstoffstrom (DIMROTH, ZÖPPRITZ, *B.* **35**, 997). — *Darst.* Eine Mischung von 15 g Pyrogallol, 15 g wasserfreier Blausäure und 80 g Benzol wird in einer Kältemischung mit HCl gesättigt und mit 40 g $AlCl_3$ versetzt; dann erwärmt man unter Einleiten von HCl noch 2—3 Stunden auf 40° und zersetzt mit Eiswasser (GATTERMANN, KÖBNER, *B.* **31**, 1768). Durch Sättigen der mit 2 g fein gepulvertem $ZnCl_2$ versetzten Lösung von 10 g Pyrogallol und 10 g wasserfreier Blausäure mit HCl-Gas und Zersetzung des sich ausscheidenden salzsauren Aldimids (s. u.) mit siedendem Wasser (G., K., *B.* **32**, 281). — Nadeln aus wenig Wasser. Schmelzp.: 157—158° (G., K.); 161—162° (SCH., B.). Zieht auf metallischen Beizen. Geht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat auf 170—180° in Diacetyldaphnetin über (G., K., *B.* **32**, 287).

Imid $C_7H_7O_3N = (HO)_2^{2,3,4}C_6H_2.CH:NH^1$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die mit $ZnCl_2$ versetzte Lösung von Phloroglucin und HCN in absolutem Aether (GATTERMANN, KÖBNER, *B.* **32**, 281). — Chlorhydrat. Krystalle aus Wasser + Aether. Schmelzp. (unscharf): 120°. Aus der wässerigen Lösung scheidet Natriumacetat das freie Aldimid als gelben Niederschlag ab.

Phenylimid, 2,3,4-Trioxybenzalanilin $C_{13}H_{11}O_3N = (HO)_3C_6H_2.CH:N.C_6H_5$. *B.* Durch Wasserabspaltung aus Pyrogallolaldehydanilin (s. u.) im Vacuum über H_2SO_4 (DIMROTH, ZÖPPRITZ, *B.* **35**, 997). — Rothe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 194—195°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol.

Pyrogallolaldehydanilin $C_{13}H_{13}O_4N = (HO)_3C_6H_2.CH(OH).NH.C_6H_5$. *B.* Durch Eintragen des Chlorhydrats (s. u.) in eiskalte Natriumacetatlösung (D., Z., *B.* **35**, 997). — Rothe Prismen. Schmelzp.: 179—180°. Verliert im Vacuumexsiccator 1 Mol. H_2O unter Bildung von Trioxybenzalanilin (s. o.).

Chlorhydrat $C_{13}H_{14}O_4NCl = C_6H_2(OH)_3.CH(OH).NH.C_6H_5, HCl$. *B.* Aus Pyrogallol und Formanilid bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid in absoluter, ätherischer Lösung (D., Z., *B.* **35**, 996). — Gelbe Prismen, bezw. Nadeln von blauviolettem Oberflächenglanz mit $2H_2O$ (aus warmer Salzsäure). Schmelzp.: 233—234°. Verliert das Krystallwasser im Vacuum über H_2SO_4. Liefert beim Erwärmen in alkalischer Lösung Pyrogallolaldehyd. — Platindoppelsalz $C_{26}H_{28}O_8N_2Cl_6Pt$. Blättchen mit blauviolettem Oberflächenschimmer. Schmelzp.: 224—226°.

Oxim $C_7H_7O_4N = (HO)_3C_6H_2.CH:N.OH$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht durch Einleiten von HCl in eine Suspension von Pyrogallol und Knallquecksilber in Aether (SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 1445; D.R.P. 114195; *C.* **1900** II, 995). — Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich bei 194°, zersetzt sich bei 204°. Fast unlöslich in Benzol und Chloroform.

4) ***1-Methylalphentriol(2,4,5), 2,4,5-Trioxybenzaldehyd (Oxyhydrochinonaldehyd*** $(OH)_3^{2,4,5}C_6H_2(CHO)^1$ (*S. 108—109*). *Darst.* Durch Einleiten von HCl in eine mit 2 g $ZnCl_2$ versetzte Lösung von 5 g Oxyhydrochinon und 5 ccm wasserfreier Blausäure in 20 g absolutem Aether und Zerlegen des sich abscheidenden salzsauren Aldimids mit heisser, verdünnter Schwefelsäure (GATTERMANN, KÖBNER, *B.* **32**, 282). — Spiessige Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 223°. Ziemlich schwer löslich in kaltem

Wasser. Die wässerige Lösung giebt mit $FeCl_3$ eine grüne, nach Zusatz von Soda rothbraune Färbung. Die gelbe Lösung in Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen grün. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat Diacetylaesculetin (G., K., *B.* **32**, 288).

*****2,4,5-Trimethoxybenzaldehyd** (Asarylaldehyd) $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3.O)_3C_6H_2.CHO$ (*S. 108*). *B.* Man versetzt unter Eiskühlung eine Mischung von 5 g Oxyhydrochinontrimethyläther, 10 g Benzol und 6 ccm HCN mit 5 g fein gepulvertem $AlCl_3$, sättigt das auf 40—50° erwärmte Reactionsgemisch mit HCl und zersetzt darauf mit Eiswasser (G., EGGERS, *B.* **32**, 289). Durch Einwirkung der Luft auf ein öliges Product, das man dem Calmusöl durch Bisulfit entziehen kann (THOMS, BECKSTRÖM, *B.* **34**, 1023). — Geht beim Erhitzen mit Propionsäureanhydrid + Natriumpropionat auf 150° in Asaron und 2,4,5-Trimethoxy-β-Methylzimmtsäure über.

Trioxybenzaldehydpentaacetat $C_{17}H_{18}O_{10} = (CH_3.CO.O)_3C_6H_2.CH(O.CO.CH_3)_2$. *B.* 4 g 2,4,5-Trioxytoluol-Triacetat, gelöst in 60 g Acetanhydrid und 10 g H_2SO_4, werden bei +5° bis 10° mittels 8 g CrO_3 oxydirt (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 357). Aus Oxyhydrochinonaldehyd und Acetanhydrid bei Gegenwart von wenig H_2SO_4 (TH., W., *A.* **311**, 358). — Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°.

Aldazin des Asarylaldehyds (vgl. oben) $C_{20}H_{24}O_6N_2 = (CH_3.O)_3C_6H_2.CH:N.N:HC.C_6H_2(O.CH_3)_3$. Gelbe Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer (aus Nitrobenzol). Schmelzpunkt: 263° (GATTERMANN, EGGERS, *B.* **32**, 290).

5) ***1-Methylalphentriol(2,4,6), Phloroglucinaldehyd*** $C_7H_6O_4 + 2H_2O = (HO)_3C_6H_2(CHO) + 2H_2O$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von 2 g Phloroglucin und 2 g wasserfreier Blausäure in 15 g absolutem Aether mit HCl Gas und Erwärmen des ausfallenden salzsauren Aldimids mit verdünnter Schwefelsäure (GATTERMANN, KÖBNER, *B.* **32**, 280). Durch Hydrolyse des Oxims (s. u.) (SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 1446). — Nadeln (aus Wasser), die bei 105° wasserfrei werden und sich bei höherem Erhitzen dunkel färben, ohne einen Schmelzpunkt zu zeigen. Unlöslich in Benzol und Chloroform. Die wässerige Lösung schmeckt bitter und färbt die Haut intensiv gelbroth. $FeCl_3$ giebt eine weinrothe, gegen Soda beständige Färbung.

Imid $C_7H_7O_3N = (HO)_3C_6H_2.CH:NH$. *B.* Das krystallinische Chlorhydrat scheidet sich beim Einleiten von HCl-Gas in eine Lösung von Phloroglucin und wasserfreier Blausäure in absolutem Aether aus (GATTERMANN, KÖBNER, *B.* **32**, 280). — **Sulfat** $(C_7H_7O_3N)_2H_2SO_4$. Krystalle (aus verdünnter Schwefelsäure). Gegen siedendes Wasser relativ beständig. Spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Phloroglucinaldehyd und Ammoniumsulfat.

Oxim $C_7H_7O_4N = (HO)_3C_6H_2.CH:N OH$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht durch Einleiten von HCl-Gas in eine eisgekühlte, ätherische Suspension von 10 g reinem Phloroglucin und 19 g trockenem Knallquecksilber in 90 ccm absolutem Aether (SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 1446). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus luftfreiem Wasser), die sich beim Aufbewahren gelb färben, bei 135° röthlich, bei höherer Temperatur dunkler werden und sich bei 195° zersetzen. Fast unlöslich in Benzol und Chloroform.

2a. Aldehyd $C_9H_{10}O_4 = (OH)_3C_6H(C_2H_5).CHO$. Das Cotarnin (Hptw. Bd. III, S. 916) kann als Derivat dieses Aldehyds aufgefasst werden.

B. *Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_4$ (*S. 108—109*).

I. *Aldehyde $C_8H_6O_4$ (*S. 108—109*).

2) ***3,4-Dioxyphenylglyoxal*** $(HO)_2C_6H_3.CO.CHO$. **Disemicarbazon** $C_{10}H_{12}O_4N_6 = (HO)_2C_6H_3.C(:N.NH.CO.NH_2).CH:N.NH.CO.NH_2$. *B.* Das Chlorhydrat bildet sich durch mehrtägiges Stehen einer alkoholischen Lösung von 4-Dichloracetobrenzkatechin (S. 108 bis 109) und Semicarbazid (BRUHNS, *B.* **34**, 93). — Blättchen mit $1H_2O$ (aus viel Wasser), die bei 110° wasserfrei werden und bei 222—223° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in Aether und kaltem Wasser. Alkalien färben die Lösung gelb bis rothbraun. — **Chlorhydrat** $C_{10}H_{12}O_4N_6.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 215—217°.

S. 109, Z. 21 v. u. statt: „1874“ lies: „1814“.

V. *Aldehyde mit fünf und sechs Atomen Sauerstoff (*S. 109—110*).

1. *Aldehyde $C_7H_6O_5$ (*S. 109—110*).

S. 109, Z. 13 v. u. muss die Structurformel lauten: „$(CH_3.O)_2C_6H(O_2:CH_2).CHO$“.

Dillölapiolaldehyd $C_{10}H_{10}O_5 = CH_2:O_2:C_6H(O.CH_3)_2.CHO$. *B.* Entsteht neben Dillölapiolsäure und Dillölapiolketonsäure beim Eintragen (unter Umschütteln) einer heissen Lösung von 16 g $KMnO_4$ in 800 g Wasser zu Dillölisoapiol (4 g), welches in 400 g heissem Wasser + wenig Kalilauge suspendirt ist (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **29**, 1804). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 75°.

1a. 1-Methoäthylalphentetrol(2,3,4,5), 2,3,4,5-Tetraoxyhydratropaaldehyd $C_9H_{10}O_5 = (HO)_4C_6H.CH(CH_3).CHO$. Dimethylmethylenäther $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3.O)_2(CH_2:O_2:)C_6H.CH(CH_3).CHO$. *B.* Aus Isoapiol und Jod bei Gegenwart von gelbem HgO (BOUGAULT, *A. ch.* [7] **25**, 567). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 305°. D^{15}: 1,246. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf. Wird durch Ag_2O in alkalischer Lösung zu Dimethoxy-Methylendioxyhydratropasäure, durch CrO_3 zu Dimethoxy-Methylendioxyacetophenon (S. 110) oxydirt. — Die Bisulfitverbindung ist ziemlich löslich in Wasser.

2. *Dimethylaltetraoxybiphenyl $C_{14}H_{10}O_6 = CHO\,C_6H_2(OH)_2.C_6H_2(OH)_2\,CHO$ (*S. 110*).

*Dehydrodivanillin $C_{16}H_{14}O_6 = (CH_3.O)(HO)C_6H_2(CHO).C_6H_2(CHO)(OH)(O.CH_3)$ (*S. 110*). *B.* Aus Vanillin (S. 72) durch Einwirkung von Licht auf die alkoholische Lösung (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10 I**, 101). — Schmelzp.: 305°.

2a. Benzaldivanillin $C_{23}H_{20}O_6 = C_6H_5.CH[C_6H_2(OH)(O.CH_3).CHO]_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 20 g Vanillin (S. 72) mit 6,5 ccm Benzaldehyd und 10 g Chlorzink auf 114—116° (ROGOW, *B.* **34**, 3882). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 221,5—222,5° (corr.). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Alkohol, schwer in Aether, fast unlöslich in Ligroïn, löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie Ammoniak, unlöslich in Natriumbicarbonat.

Hexaacetat $C_{35}H_{36}O_{14} = C_6H_5.CH[C_6H_2(O.CO.CH_3)(O.CH_3).CH(O.CO.CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Benzaldivanillin und Essigsäureanhydrid + 1 Tropfen conc. Schwefelsäure (R., *B.* **34**, 3883). — Krystalle (aus 60—70%igem Alkohol). Schmelzp.: 159,5—162,5° (corr.).

m-Nitrobenzaldivanillin $C_{23}H_{19}O_8N = NO_2.C_6H_4.CH[C_6H_2(OH)(O.CH_3).CHO]_2$. *B.* Durch ca. 40-stdg. Erwärmen von 20 g Vanillin (S. 72) mit 10 g m-Nitrobenzaldehyd und 10 g $ZnCl_2$ (R., *B.* **35**, 1962). — Mikroskopische Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 266,5° (corr.) (unter Zersetzung). Schwer löslich. Lösung in Alkalien gelb, in conc. Schwefelsäure grünlichgelb.

Hexaacetat $C_{35}H_{35}O_{16}N = NO_2.C_6H_4.CH[C_6H_2(O.CO.CH_3)(O.CH_3).CH(O.CO.CH_3)_2]_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155° (corr.) (R., *B.* **35**, 1963). Leicht löslich in Benzol, schwerer in heissem Alkohol, schwer in siedendem Aether, sehr wenig in Ligroïn.

p-Nitrobenzaldivanillin $C_{23}H_{19}O_8N = NO_2.C_6H_4.CH[C_6H_2(OH)(O.CH_3).CHO]_2$. Blättchen (aus Aceton + Wasser). Schmelzp.: 276° (corr.) (unter Zersetzung). Schwer löslich. Lösung in Alkalien gelb, in conc. Schwefelsäure grünlichgelb (R., *B.* **35**, 1961).

Hexaacetat $C_{35}H_{35}O_{16}N = NO_2.C_6H_4.CH[C_6H_2(O.CO.CH_3)(O.CH_3).CH(O.CO.CH_3)_2]_2$. Mikroskopische Prismen (aus Aceton + Petroleumäther oder viel Alkohol). Schmelzpunkt: 205,5—207° (R., *B.* **35**, 1962).

VI. *Ketone und Oxyketone (*S. 110—267*).

A. *Ketone $C_nH_{2n-4}O$ (*S. 110—111*).

Isomere Ketone s. Spl. Bd. I, S. 524—528.

*Heptachlorcyclohexenon, „Heptachlorphenol“ C_6HOCl_7 (*S. 110*). a) *α-Derivat (*S. 110*). *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Pentachlorphenol in Salzsäure (BARRAL, *Bl.* [3] **27**, 276). — Zerfällt bei 130° in HCl und „α-Hexachlorphenol“ (S. 83).

1. *Ketone C_6H_8O (*S. 110—111*).

*Oktochlorcyclohexenon C_6OCl_8 (*S. 110—111*). a) *α-Derivat (*S. 110, Z. 9 v. u.*). Rhombisch (Offret, *Z. Kr.* **29**, 681).

b) *β-Derivat (*S. 111*). Rhombisch (O.).

c) *γ-Derivat (*S. 111*). Monoklin (O.).

2. *1-Methylcyclohexen(1)-on(3) $C_7H_{10}O = CH_2<^{C(CH_3):CH}_{CH_2\quad CH_2}>CO$ (*S. 111*). *B.* {....(Knoevenagel, Klages, ...}; D.R.P. 73793; *Frdl.* III, 893). Bei 30-stdg. Kochen von 10 g Methylenbisacetondicarbonsäureester mit 20 g Schwefelsäure von 20% (Kn., *A.* **288**, 355).

Lässt sich durch Behandlung mit Wasser in einen in Wasser löslichen grösseren Antheil und einen in Wasser wenig löslichen kleineren Antheil zerlegen (vielleicht Enol- und Ketoform?). Der lösliche Antheil hat Kp: 199—200°, D^{15}: 0,9764, $D^{18,5}$: 0,9726, $n_D^{18,5}$: 1,4920. Der unlösliche Antheil hat Kp: 200—201°, D^{15}: 0,9659, $D^{20,5}$: 0,9624, $n_D^{20,5}$: 1,4711 (Kn., *A.* **297**, 143). Giebt beim Reduciren mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung Diketodimethylbishexahydrophenyl (Harries, Kaiser, *B.* **31**, 1806). Liefert bei der Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin das labile oder das stabile Methylcyclohexenonoxim, bei der Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin das Oxamino-Methylcyclohexanonoxim (Spl. Bd. I, S. 554) (H., Lehmann, *B.* **30**, 2730; H., Jablonski, *B.* **31**, 1375, 1383). Reagirt nicht mit Natriummalonester (Vorländer, Gärtner, *A.* **304**, 7, 23).

S. 111, Z. 13 v. o. statt: „[I] 76" lies: „[II] 76".

Semicarbazon *s. Spl. Bd. I, S. 827.*

3. *Ketone $C_8H_{12}O$ (*S. 111*).

1) ***1,3-Dimethylcyclohexen(3)-on(5)*** $CH<^{C(CH_3).CH_2}_{CO\quad CH_2}>CH.CH_3$ (*S. 111, Z. 22 v. o.*).

Das im Hptw. Bd. III, S. 111, Z. 24 v. o. beschriebene Oxim $C_8H_{13}NO$ ist hier zu streichen. Vgl. die Hydroxylaminderivate Spl. Bd. I, S. 554 sub Nr. ***1****, 2.*

4. Nopinon $C_9H_{14}O$ =

```
CH2 ——CO    CH
    (CH3)2C ———
CH2——·CH    CH2
```

? *B.* Durch Behandlung von Nopinsäure mit PbO_2 (Baeyer, *B.* **29**, 1927). Bei der Darstellung der α-Pinonsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 261) aus Pinen durch Oxydation mit $KMnO_4$ (Wallach, *C.* **1899** II, 1052; *A.* **313**, 363). — Oel. Rauchende Salpetersäure erzeugt Homoterpenylsäure und wenig Oxalsäure.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N.NH.CO.NH_2$. Krystalle. Schmelzp.: 188° (B., *B.* **29**, 1928; W., *A.* **313**, 364).

5. Ketone $C_{10}H_{16}O$ bis $C_{15}H_{26}O$ *s. Campherarten, Hptw. Bd. III, S. 485—514 u. Spl. dazu.*

B. *Ketone $C_nH_{2n-6}O$ (*S. 111—117*).

1. *Pyron $C_5H_4O_2 = \begin{matrix} CH.O.CH \\ \cdot\cdot \quad\quad \cdot\cdot \\ CH.CO.CH \end{matrix}$ (*S. 111*). — Chloroplatinat $(C_5H_4O_2)_4.H_2PtCl_6$. Fleischfarbenes Krystallpulver (Werner, *A.* **322**, 312). — Auffassung der Pyronsalze als „p-Oxypyroxoniumsalze" $HO.C<^{CH:CH}_{CH:CH}>O.Ac$: W., *B.* **34**, 3309.

2. *Keton C_6H_6O (*S. 111—112*).

*Hexachlorcyclohexadiënon, Hexachlorketodihydrobenzol, „α-Hexachlorphenol" $C_6OCl_6 = CCl<^{CCl:CCl}_{CCl.CCl_2}>CO$ (*S. 112*). *B.* Der Bildung des α-Hexachlorphenols aus Pentachlorphenol und Chlor geht eine solche von „Heptachlorphenol" (S. 82) voraus; letzteres zerfällt bei 130° in Salzsäure und Hexachlorphenol (Barral, *Bl.* [3] **27**, 276). — Existirt in zwei physikalisch-isomeren Modificationen (dicken Tafeln und gelblichen Prismen), von denen die eine schwach, die andere stark doppelbrechend ist; es ist also monotrop-dimorph (Schaum, *A.* **308**, 36). Tetragonal: Offret, *Z. Kr.* **29**, 680.

*Oktochlorcyclohexadiën(1,4), Hexachlorbenzol-p-Dichlorid $C_6Cl_8 = CCl\lessdot^{CCl.CCl_2}_{CCl_2.CCl}\gtrdot CCl$ (*S. 112*). Löst sich in Schwefelsäure, welche Pyroschwefelsäure enthält, allmählich mit prächtiger rothvioletter Farbe auf (Barral, *Bl.* [3] **17**, 744).

Tetrabromcyclohexadiënon $C_6H_2OBr_4 = CO<^{CBr:CH}_{CBr:CH}>CBr_2$ s. *Hptw. Bd. II, S. 674 u. Spl. dazu.*

2a. 1-Methylcyclohexadiën(1,4)-on(3) $C_7H_8O = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH.CO.CH}{CH.CH_2.C.CH_3}$.

$1^1,1^1$,2,4,5,6,6-Heptachlorderivat, Dichloromethyl-Trichlorchinondichlorid $C_7HOCl_7 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CCl.CO-CCl}{CCl.CCl_2.C.CHCl_2}$. *B.* Durch Mischen von Aldehydotrichlorchinondichlorid (S. 63) mit PCl_5 unter gelindem Erwärmen; daneben entsteht ein in Eisessig sehr wenig löslicher Körper vom Schmelzp.: 224° (Biltz, Kammann, *B.* **34**, 4122). — Farblose Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in heissem Wasser. Liefert bei der Reduction glatt Tetrachlor-m-Oxybenzalchlorid.

2b. Ketone $C_8H_{10}O$.

1) ***1,1-Dimethylcyclohexadiën(2,5)-on(4)*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH:CH}{CH:CH.C(CH_3)_2}$. $1^1,1^1$-Dichlorderivat $C_8H_8OCl_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH:CH}{CH:CH.C(CH_3)(CHCl_2)}$. *B.* Aus p-Kresol, Chloroform und Natronlauge, neben p-Homosalicylaldehyd (S. 63) (Auwers, Winternitz, *B.* **35**, 468). — Nadeln (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 55°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

2) ***1,3-Dimethylcyclohexadiën(2,5)-on(4)*** $CO<^{C(CH_3):CH}_{CH=CH}>CH.CH_3$.

1,3-Dimethylcyclohexadiën(2,5)on(4)-ol(1) $C_8H_{10}O_2 = CO<^{C(CH_3):CH}_{CH=CH}>C(CH_3)(OH)$ s. *2,4-Dimethylchinol, Spl. zu Bd. III, S. 326.*

2c. Ketone $C_9H_{12}O$.

1) ***1,1,2-Trimethylcyclohexadiën(2,5)-on(4)*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH=CH}{CH:C(CH_3).C(CH_3)_2}$. $1^1,1^1$-Dichlorderivat $C_9H_{10}OCl_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH=CH}{CH:C(CH_3).C(CH_3)(CHCl_2)}$. *B.* Entsteht neben 1,2-Dimethyl-5-Oxybenzaldehyd(4) (S. 66) bei der Einwirkung von Chloroform auf eine erwärmte, alkalische, wässerige Lösung von 1,2-Xylenol(4) (Auwers, *B.* **32**, 3599; vgl. A., Winternitz, *B.* **35**, 465). — Derbe Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 102—103°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (ausser Ligroïn).

2) ***1,1,3-Trimethylcyclohexadiën(2,5)-on(4)*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH=CH}{C(CH_3):CH.C(CH_3)_2}$. $1^1,1^1$-Dichlorderivat $C_9H_{10}OCl_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH\quad CH}{C(CH_3):CH.C(CH_3).CHCl_2}$. *B.* Aus 1,3-Xylenol(4), Chloroform und Aetznatron, neben o-Oxymesitylenaldehyd (S. 67) (Auwers, Winternitz, *B.* **35**, 469). — Krystalle (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 56°.

3) ***1,3,5-Trimethylcyclohexadiën(2,5)-on(4)*** $CO<^{C(CH_3):CH}_{C(CH_3):CH}>CH.CH_3$.

1,3,5-Trimethylcyclohexadiën(2,5)-on(4)-ol(1) $C_9H_{12}O_2 = CO<^{C(CH_3):CH}_{C(CH_3):CH}>C(CH_3)(OH)$ s. *Mesitylchinol, Spl. zu Bd. III, S. 326.*

3. *Ketone $C_{10}H_{14}O$ (*S. 112—114*).

1) ****Carvon*** $CH_3.C\lessdot^{CH.CH_2}_{CO.CH_2}>CH.C(:CH_2).CH_3$ (*S. 112—114*).

Die Artikel des Hauptwerkes, welche unter dem Stichwort Oxim $C_{10}H_{15}ON$ *sub a, b und c, Bd. III, S. 113, Z. 1 v. o. bis S. 114, Z. 18 v. o. sich befinden, sind zu streichen und durch das Folgende zu ersetzen.*

Carvoxime $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}:N.OH$. *B.* Die Carvoxime entstehen aus den entsprechenden Carvonen (Spl. Bd. II, S. 461) und Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, *B.* **17**, 1578; G., ZÜRRER, *B.* **18**, 1730; G., COOPER, *Ph. Ch.* **26**, 712; WALLACH, *A.* **275**, 118; **277**, 134; **281**, 133). Fernere Bildungsweisen s. unten sub d- und l-Carvoxim, sowie inactivem Carvoxim. — *Darst.* des Carvoxims: 100 g Carvon werden mit einer Lösung von 50 g Hydroxylaminchlorhydrat in 400 ccm Methylalkohol vermischt und bei Zimmertemperatur 3—4 Tage sich selbst überlassen; darauf giesst man in das doppelte Volumen Wasser. Ausbeute 98—99% der Theorie (HARRIES, Lehrbuch der organischen Chemie von V. MEYER und P. JACOBSON, Bd. II, Thl. I, S. 939).

Aus Gemischen der Antipoden scheiden sich beim Schmelzpunkt deren isomorphe Mischungen ab (ADRIANI, *Ph. Ch.* **33**, 469). Ueber die Löslichkeit von d-, l- und i-Carvoxim in d-Limonen und in wässerigem Alkohol vgl.: G., C., *Ph. Ch.* **26**, 711. Beim Einleiten von HCl-Gas in eine ätherische Lösung von Carvoxim entsteht eine lockere Verbindung von Carvoxim und HCl, welche durch Wasser in die Componenten zerlegt wird; verwendet man eine alkoholische Lösung, so entsteht Hydrochlorcarvoxim (Hptw. Bd. III, S. 524, 529 u. Spl. dazu) (G., Z., *B.* **18**, 1730). Analog erfolgt die Bildung von Hydrobromcarvoxim (Hptw. Bd. III, S. 525, 529 u. Spl. dazu) (BAEYER, *B.* **29**, 21). Beim Erhitzen von Carvoxim mit Kali auf 235° entsteht Carvacrylamin (Spl. Bd. II, S. 319). Bei der Reduction mit Natriumamalgam oder Zinkstaub und verdünnter Essigsäure entstehen zwei isomere Carvylamine (Hptw. Bd. IV, S. 78) und, beim Behandeln mit Natrium und Alkohol, Dihydrocarvylamin (Hptw. Bd. IV, S. 57). Vitriolöl erzeugt 6-Aminothymol (Spl. Bd. II, S. 465) (vgl. WALLACH, SCHRADER, *A.* **279**, 369).

a) **d-Carvoxim.** *B.* Aus d-Carvon und Hydroxylamin (s. o.). Beim Behandeln von Limonennitrosylchlorid aus l-Limonen (vgl. Hptw. Bd. III, S. 524) mit alkoholischem Kali (WALLACH, *A.* **246**, 227). Durch Oxydation von Oxaminocarvoxim (S. 86) mit $KMnO_4$ (HARRIES, MAYRHOFER, *B.* **32**, 1349). — Krystalle. Schmelzp.: 72°. $[\alpha]_D$: + 40,9° in absolut-alkoholischer Lösung (G., C, *Ph. Ch.* **26**, 712).

Methyläther $C_{11}H_{17}ON = C_{10}H_{14}:N.O.CH_3$. *B.* Aus Carvoxim, gelöst in Alkohol, beim Erwärmen mit Natriumalkoholat und CH_3J (G., ZÜRRER, *B.* **18**, 1730). — Flüssig. Zersetzt sich beim Destilliren.

Acetat $C_{12}H_{17}O_2N = C_{10}H_{14}:N.O.CO.CH_3$. *B.* Aus d-Carvoxim und Acetylchlorid (G., Z., *B.* **17**, 1730). — Oel. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Benzoat $C_{17}H_{19}O_2N = C_{10}H_{14}:N.O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus d-Carvoxim und Benzoylchlorid in Aether (G., Z., *B.* **18**, 1730). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 96° (WALLACH, *A.* **252**, 149); 97° (G., FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 402). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn. $[\alpha]_D^{17}$: + 26,47° (in Chloroform p = 5,765) (W.).

Brombenzoate $C_{17}H_{18}O_2NBr = C_{10}H_{14}:N.O.CO.C_6H_4Br$. **o-Derivat.** Molekulares Drehungsvermögen $[M]_D$: + 90,34° (G., F., *Ph. Ch.* **14**, 404). — **m-Derivat.** $[M]_D$: + 63,48° (G., F.). — **p-Derivat.** $[M]_D$: + 51,85° (G., F.).

Nitrobenzoate $C_{17}H_{18}O_4N_2 = C_{10}H_{14}:N.O.CO.C_6H_4.NO_2$. **o-Derivat.** Inactiv (G., F.). — **m-Derivat.** $[M]_D$: + 64,94° (G., F.). — **p-Derivat.** $[M]_D$: + 54,42° (G., F.).

Toluylsäurederivate $C_{18}H_{21}O_2N = C_{10}H_{14}:N.O.CO.C_6H_4.CH_3$. **o-Derivat.** $[M]_D$: + 76,64° (G., F.). — **m-Derivat.** $[M]_D$: + 76,01° (G., F.). — **p-Derivat.** $[M]_D$: + 66,34° (G., F.).

Phenacetylderivat $C_{18}H_{21}O_2N = C_{10}H_{14}:N.O.CO.CH_2.C_6H_5$. $[M]_D$: 114,98° (G., F.).

Carbanilsäurederivat $C_{17}H_{20}O_2N_2 = C_{10}H_{14}:N.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus d-Carvoxim und Phenylcarbonimid (Spl. Bd. II, S. 183) (G., *B.* **22**, 3104). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 133°. $[M]_D$: 89,94° (G., F., *Ph. Ch.* **14**, 399).

Derivate der Tolylcarbamidsäuren $C_{18}H_{22}O_2N_2 = C_{10}H_{14}:N.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. **o-Tolylderivat.** $[M]_D$: + 81,65° (G., F.). — **m-Tolylderivat.** $[M]_D$: + 88,77° (G., F.). — **p-Tolylderivat.** $[M]_D$: + 91,64° (G., F.).

b) **l-Carvoxim** (s. auch Limonenonoxim S. 86). *B.* Aus l-Carvon und Hydroxylamin (vgl. oben). Aus Limonennitrosylchlorid (aus d-Limonen; vgl. Hptw. Bd. III, S. 524) durch Behandeln mit alkoholischem Kali (TILDEN, SHENSTONE, *J. pr.* **31**, 558) oder durch Kochen mit Alkohol (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* **18**, 2220; vgl. WALLACH, *A.* **246**, 226). — Monoklin (MASKELYNE, *J.* **1879**, 396). Schmelzp.: 71° (T., SH.). Verflüchtigt sich zum Theil beim Erhitzen auf dem Wasserbade (KREMERS, *C.* **1899** II, 206). $[\alpha]_D$: — 40,9° in absolut-alkoholischer Lösung (GOLDSCHMIDT, COOPER, *Ph. Ch.* **26**, 712). Giebt mit Brom in Chloroform eine Verbindung $C_{10}H_{15}ONBr_2$ (T., SH., *J. pr.* **31**, 559).

Benzoat $C_{17}H_{19}O_2N = C_{10}H_{14}:N.O.CO.C_6H_5$. Schmelzp.: 96°. $[\alpha]_D$: — 26,97° (in Chloroform p = 5,716; t = 21°) (WALLACH, *A.* **252**, 149).

c) **Inactives Carvoxim.** *B.* Aus Dipentennitrosylchlorid (Hptw. Bd. III, S. 528 bis 529) beim Erwärmen mit alkoholischem Kali (W., *A.* **245**, 268). Beim Vermischen

der Lösungen gleicher Mengen von d- und l-Carvoxim (S. 85) (W., *A.* **246**, 227). — Monoklin (Liebisch, *A.* **281**, 133). Schmelzp.: 92—93°. Schwerer löslich als die activen Oxime.

Oxaminocarvoxim $C_{10}H_{18}O_2N_2$ = $CH_3.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(NH.OH).CH_2}{C(:N.OH).CH_2-}>CH.C(:CH_2).CH_3$. *B.* Bei Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin auf 1 Mol.-Gew. Carvon in methylalkoholischer Lösung (Harries, *B.* **31**, 1810). — *Darst.:* H., Mayrhofer, *B.* **32**, 1345. — Krystallmasse. Schmelzp.: 60—65°(?). Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Kp_{6-7}: 190°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien, schwer in Wasser. Bei der Oxydation mit Luft oder mit HgO bildet sich das Dioxim des 1-Methyl-4-Methoäthenylcyclohexandion(2,6) und eine bei 153—155° schmelzende Verbindung. Bei Anwendung von $KMnO_4$ entsteht Carvoxim (S. 85). Die Reduction mit Natrium + Alkohol ergiebt Dihydrocarvyldiamin. Reducirt Fehling'sche Lösung. Giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Carvoxim. — Oxalat. Schmelzp.: 122—125°. — Pikrat $C_{10}H_{18}O_2N_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Schmelzp.: 150—151°.

Dibenzoylderivat $C_{24}H_{26}O_4N_2$ = $C_{10}H_{16}N_2O_2(CO.C_6H_5)_2$. Krystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 171—172°. 1 g löst sich in 20 ccm siedendem Alkohol (H., M., *B.* **32**, 1347).

Dicarbanilsäurederivat $C_{24}H_{28}O_4N_4$ = $C_{10}H_{16}N_2O_2(CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Oxaminocarvoxim und Phenylisocyanat (H., M., *B.* **32**, 1347). — Krystalldrusen (aus Petroleumäther oder Ligroïn, die von 80° ab sintern und bei 96—97° schmelzen.

Bis-Thiocarbanilsäurederivat $C_{24}H_{28}O_2N_4S_2$ = $C_{10}H_{16}N_2O_2(CS.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Oxaminocarvoxim und Phenylsenföl (H., M., *B.* **32**, 1347). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 142—143°.

2) ****Isocarvon*** *(S. 114). Wird jetzt als* ***Pinocarvon*** *bezeichnet* (Wallach, *A.* **300**, 286).

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3$ = $C_{10}H_{14}:N.NH.CO.NH_2$. Krystallisirt nicht gut. Schmelzpunkt: 204° (W., *A.* **300**, 286).

4) ***Limonenon.*** *B.* Durch Oxydation von Limonenol mit Chromsäuremischung (Genvresse, *C. r.* **132**, 415). — Angenehm riechende Flüssigkeit. D^{20}: 0,9606. $[\alpha]_D^{20}$: + 16°4'. n_D^{20}: 1,487.

Oxim $C_{10}H_{15}ON$ = $C_{10}H_{14}:N.OH$. Schmelzp.: 85,5°. Nach dem Schmelzen und Wiedererstarren hat das Limonenonoxim denselben Schmelzp.: 72° wie Carvoxim. Abgesehen vom ursprünglichen Schmelzpunkt ist Limonenonoxim mit l-Carvoxim (S. 85) identisch (G., *C. r.* **132**, 415).

5) ***Pinenon.*** *B.* Man oxydirt Pinenol mit Chromsäuregemisch (Genvresse, *C. r.* **130**, 919; *A. ch.* [7] **20**, 402). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{42}: 132°. D^0: 0,9953. n_D: 1,5002. $[\alpha]_D$: — 21,12° (in Chloroform, p = 18,6). Unlöslich in Wasser.

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3$ = $C_{10}H_{14}:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 82° (G., *C. r.* **130**, 919; *A. ch.* [7] **20**, 404).

Oxim $C_{10}H_{15}ON$ = $C_{10}H_{14}:N.OH$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Pinenol bei der Einwirkung von NO_2 auf Pinen (G., *C. r.* **130**, 919; *A. ch.* [7] **20**, 405). Aus Pinenon durch salzsaures Hydroxylamin (G.). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 89°. $[\alpha]_D$: — 22,3° in Chloroform (p = 5,4). Kp_{40}: 170° unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Aether.

Dibromid des Oxims $C_{10}H_{15}ONBr_2$. Schmelzp.: 152°. Löslich in Alkohol, Aether und Chloroform (G., *C. r.* **130**, 919; *A. ch.* [7] **20**, 407).

Carbanilsäurederivat des Oxims $C_{17}H_{20}O_2N_2$ = $C_{10}H_{14}:N.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei Einwirkung von Phenylisocyanat auf Pinenonoxim (G., *C. r.* **130**, 919; *A. ch.* [7] **20**, 408). — Nadeln. Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in Aether, löslich in Alkohol.

Benzoylderivat des Oxims $C_{17}H_{19}O_2N$ = $C_{10}H_{14}:N.O.CO.C_6H_5$. Schmelzp.: 105°. Schwer löslich in Aether (G., *C. r.* **130**, 919; *A. ch.* [7] **20**, 409).

6) ***Camphenon*** *und* ***Isocamphenon*** $C_{10}H_{14}O$ *s. Hptw. Bd. III, S. 500—501 und Spl. dazu.*

7) ***1,1,2,5-Tetramethylcyclohexadiën(2,5)-on(4)*** $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CH}{CH:C(CH_3)}>CO$.

Als $1^1,1^1$-Dichlorderivat ist die im Hptw. Bd. III, S. 90, Z. 27 v. o. beschriebene Verbindung $C_{10}H_{12}OCl_2$, als $1^1,1^1$-Dibromderivat die im Hptw. Bd. III, S. 90, Z. 33 v. o. beschriebene Verbindung $C_{10}H_{12}OBr_2$ erkannt; vgl. Spl. Bd. III, S. 67.

$1^1,1^1$-Dichlor-3,6-Dibromderivat $C_{10}H_{10}OCl_2Br_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCl_2}{CH_3}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CBr}{CBr:C(CH_3)}>CO$. *B.* Aus 3,6-Dibrompseudocumenol und Chloroform in alkalischer Lösung (Auwers, Winternitz, *B.* **35**, 468). — Prismen (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 99—100°.

4. *Abkömmlinge $C_{11}H_{16}O_2$ von Ketonen $C_{11}H_{16}O$ (*S. 114—116*).

1) ***Oxymethylencampher, Campheraldehyd*** $C_{11}H_{16}O_2 = C_8H_{14}<{CH.CHO \atop CO} = C_8H_{14}<{C:CH.OH \atop CO}$ (*S. 114—116*). {*B.* .... (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, ...)} (Höchster Farbw., D.R.P. 49165; *Frdl.* **II**, 547). — Brechungsindex in verschiedenen Lösungsmitteln: BRÜHL, *Ph. Ch.* **34**, 32. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *B.* **30**, 954; *Ph. Ch.* **23**, 310. Die alkoholische Lösung giebt mit Natrium Camphylglykol $C_8H_{14}<{CH.CH_2.OH \atop CH.OH}$ (Höchster Farbw., D.R.P. 123909; *C.* **1901** II, 796). Oxymethylencampher giebt mit NH_3 in Benzol oder Aether ein Ammonsalz (HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 248). Durch Behandlung mit PCl_3 und darauf mit Wasser erhält man aus Oxymethylencampher das Chlorid $C_{11}H_{15}OCl$ (Hptw. Bd. III, S. 115) und Oxymethylencampherphosphinsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1681) (vgl. MICHAELIS, FLEMMING, *B.* **34**, 1296).

*S. 114, Z. 9 v. u. statt: „A. **282**" lies: „A. **281**".*
S. 115, Z. 17 v. o. statt: „46°" lies: „40°".

*Phosphit $C_{11}H_{17}O_4P$ (*S. 115, Z. 31 v. u.*) *ist als Oxymethylencampherphosphinsäure* $C_9H_{14}O:C:CH.PO(OH)_2$ (*vgl. Spl. zu Bd. IV, S. 1681*) *erkannt* (vgl. M., F., *B.* **34**. 1296) *und daher hier zu streichen.*

*Anilinomethylencampher $C_{17}H_{21}ON = C_{10}H_{14}O:CH.NH.C_6H_5$ (*S. 116, Z. 20 v. o.*). *Vgl. auch Spl. Bd. II, S. 219, Z. 20 v. u.* Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol entsteht die Base $C_{17}H_{25}ON$ (s. u.) (Höchster Farbw., D.R.P. 119862; *C.* **1901** I, 1024).

Base $C_{17}H_{25}ON$ = $CH_2.CH$ — $CH.CH_2.NH.C_6H_5$ | $C(CH_3)_2$ | $CH_2.C(CH_3).CH(OH)$ (Anilinomethylborneol?). *B.* Aus Anilinomethylencampher (s. o.) durch Behandlung mit Natrium und Alkohol (H. F., D.R.P. 119862; *C.* **1901** I, 1024). — Nahezu farbloser, zähflüssiger Syrup. Kp_{30}: 231°.

Base $C_{17}H_{23}N$ = $CH_2.CH$ — $C.CH_2.NH.C_6H_5$ | $C(CH_3)_2$ || $CH_2.C(CH_3).CH$? *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf die Base $C_{17}H_{25}ON$ (Anilinomethylborneol? s. o.) erhält man eine chlorhaltige Base, welche beim Erhitzen im Wasserbade langsam, schnell bei 130° zu dem Chlorhydrat der Base $C_{17}H_{23}N$ erstarrt (H. F., D.R.P. 119879; *C.* **1901** I, 1025); entsteht auch durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf die chlorhaltige Base (H. F.). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 38°. Kp_{20}: 211—212°. Durch Natrium in Alkohol entsteht die Base $C_{17}H_{25}N$ (s. u.).

Base $C_{17}H_{25}N$ = $CH_2.CH$ — $CH.CH_2.NH.C_6H_5$ | $C(CH_3)_2$ | $CH_2.C(CH_3).CH_2$? *B.* Aus der Base $C_{17}H_{23}N$ (s. o.) durch Einwirkung von Natrium in Alkohol (H. F., D.R.P. 121976; *C.* **1901** II, 151). — Farbloses dickes Oel. Kp_{20}: 220°.

*Bromoxymethylencampher, Formylbromcampher $C_{11}H_{15}O_2Br = C_8H_{14}<{CBr.CHO \atop CO}$ (*S. 116*). Brechungsindex in Chloroform und Methylalkohol: BRÜHL, *Ph. Ch.* **34**, 44.

2) ***Carbofenchonon*** (früher als Oxycarbofenchonon bezeichnet) $C_{11}H_{16}O_2$. Constitution: $CH_2.CH$ — $CH.CH_3$ | $C(CH_3)_2CO$ | $CH_2.CH$ — CO (WALLACH, *A.* **315**, 275, 302). *B.* Durch Destillation des Bleisalzes der α- und β-Fenchocarbonsäure (W., *A.* **300**, 300). — Gelbe Tafeln oder Prismen (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 96°. Kp: 273—274°. Riecht schwach campherartig. Giebt mit Natronlauge β-Fenchocarbonsäure. Giebt bei Einwirkung von NH_3 keine einheitliche Verbindung $C_{11}H_{17}ON$, sondern mehrere, durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennbare Körper. Wird in Eisessiglösung durch Zinkstaub zu einem Alkohol $C_{11}H_{18}O_2$, durch Natrium in amylalkoholischer Lösung weitergehend reducirt

(WALLACH, v. WESTPHALEN, *A.* **315**, 276). Geht beim Behandeln mit Oxydationsmitteln in eine Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$ (Schmelzp.: 172—173°) über (WA., *A.* **315**, 303).

Monoxim $C_{11}H_{17}O_2N = C_{11}H_{16}O(NOH)$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 108—109°. Giebt beim Reduciren mit Natrium und Alkohol eine mit Wasserdampf nichtflüchtige Base vom Schmelzp.: 74° (WA., *A.* **300**, 301; **315**, 276).

Dioxim $C_{11}H_{18}O_2N_2 = C_{10}H_{16}(:N.OH)_2$. Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzpunkt: 198—199° (WA., v. WESTPHALEN, *C.* **1899** II, 1052; *A.* **315**, 276). Regenerirt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Carbofenchonon.

Santalon $C_{11}H_{16}O$ *s. Spl. zu Bd. III, S. 549.*

5. *Ketone $C_{13}H_{20}O$ (*S. 116—117*).

1) ****Iron*** $\begin{matrix} CH.C(CH_3)_2.CH.CH:CH.CO.CH_3 \\ CH.CH_2 \quad CH.CH_3 \end{matrix}$ (*S. 116—117*): vgl. TIEMANN, *B.* **31**, 808. — {*Darst.* .... (T., KRÜGER ....}; vgl. auch HAARMANN, REIMER, D.R.P. 72840; *Frdl.* III, 888).

2) ****Pseudojonon*** (*S. 117, Z. 6 v. o.*), ***2,6-Dimethylundekatriën(2,6,8)-on(10)*** $CH_3.CO.CH:CH.CH:C(CH_3).CH_2.CH_2.CH:C(CH_3)_2$ (vgl. TIEMANN, *B.* **31**, 840). *B.* {.... T., KRÜGER, *B.* **26**, 2692}; vgl. auch D.R.P. 73089; *Frdl.* III, 889). Aus rohem Lemongrasöl, Aceton und Chlorkalk in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Kobaltnitrat (DOEBNER, *B.* **31**, 1892; vgl. ZIEGLER, *J. pr.* [2] **57**, 493; T., *B.* **31**, 2323). Durch Condensation von Citral mit Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat (STIEHL, *J. pr.* [2] **58**, 79, 84, 89; vgl. dazu T., *B.* **32**, 829). Beim Erhitzen von Citral mit Acetessigsäure und Pyridin (VERLEY, *Bl.* [3] **21**, 417). Man erhitzt die schwach alkalisch reagirende Lösung der labilen citralhydrosulfonsauren Alkalisalze mit Aceton und zerlegt die gebildeten pseudojononhydrosulfonsauren Alkalisalze mit Alkalien (HAARMANN, REIMER, D.R.P. 122466; *C.* **1901** II, 380). Aus Citral und Aceton unter Wasserausschluss durch Superoxyde der Alkalimetalle oder Oxyde und Superoxyde der Erdalkalimetalle (KAYSER, D.R.P. 127661; *C.* **1902** I, 337) oder durch Lanthanoxyd, Bleioxyd bezw. basische Salze (HAARMANN, REIMER, D.R.P. 129027; *C.* **1902** I, 1137).

Das aus gewöhnlichem Citral (vgl. Spl. zu Bd. III, S. 506–507) gewonnene Pseudojonon (vgl. unten sein Verhalten) ist nicht einheitlich. Für das aus Citral *a* gewonnene Pseudojonon wurde gefunden: Kp_{20}: 159—163°; D^{20}: 0,8954; n_D: 1,5317 (SCHMIDT, KERSCHBAUM, *B.* **32**, 829). Für das Pseudojonon aus Citral *b* wurde gefunden: Kp_{15}: 146—150°; D^{18}: 0,898; n_D: 1,53446 (T., K., *B.* **33**, 882).

Pseudojonon liefert beim Kochen mit verdünnter Bisulfitlösung eine lösliche Bisulfitverbindung, aus der das Keton durch Natronlauge in der Eiskälte zurückgewonnen wird. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen Essigsäure, Aceton und Lävulinsäure. Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure entsteht α- und β-Jonon (S. 89) (T., *B.* **31**, 840), durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure in der Kälte vorwiegend β-Jonon, durch conc. Phosphorsäure dagegen im Wesentlichen α-Jonon (H., R., D.P.R. 129027; *C.* **1902** I, 1137).

Pseudojononsemicarbazon $C_{14}H_{23}ON_3 = C_{13}H_{20}:N.NH.CO.NH_2$. Das aus Citral *a* dargestellte Pseudojonon giebt ein Semicarbazon vom Schmelzp.: 142°. Das aus Citral *b* gewonnene Pseudojonon giebt ein Semicarbazon vom Schmelzp.: 143—144°. Das Gemenge beider Semicarbazone hat den Schmelzp.: 115—120°, ebenso wie das aus gewöhnlichem Pseudojonon entstehende Semicarbazongemisch (TIEMANN, KERSCHBAUM, *B.* **33**, 880). Die Semicarbazone werden in alkoholischer Lösung durch die äquivalente Menge H_2SO_4 schon in der Kälte aufgespalten (T., *B.* **31**, 843).

3) ****Jonon*** (*S. 117, Z. 11 v. o.*). {*B.* .... (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **26**, 2693}; vgl. auch: D.R.P. 73089; *Frdl.* III, 889). Man tröpfelt Pseudojonon (s. o.) zu im Kältegemisch befindlicher Schwefelsäure von 65—70%, erwärmt nach erfolgter Lösung kurze Zeit auf 100° und giesst in kaltes Wasser (BARBIER, BOUVEAULT, *Bl.* [3] **15**, 1003). Aus Cyclocitral (Spl. zu Bd. III, S 507) und Aceton durch alkalische Agentien (STREBEL, D.R.P. 108335; *C.* **1900** I, 1177; HAARMANN, REIMER, D.R.P. 116637; *C.* **1901** I, 148). Aus Acetyljonon durch Erwärmen mit Alkalien (H., R., D.R.P. 126960; *C.* **1902** I, 77). — Reinigung und Nachweis: TIEMANN, *B.* **31**, 849.

Jonon ist in flüssiger Luft deutlich löslich (ERDMANN, *J. pr.* [2] **61**, 225).

Das gewöhnliche Jonon ist ein Gemisch zweier structurisomerer Verbindungen, α- und β-Jonon. Das Mengenverhältniss zwischen α- und β-Jonon hängt von den Bedingungen, unter denen die Umwandlung des Pseudojonons vorgenommen wurde, ab vgl. oben), nicht aber davon, ob zur Bereitung des Pseudojonons von gewöhnlichem

Citral, Citral *a* oder Citral *b* ausgegangen wurde (vgl. TIEMANN, KERSCHBAUM, *B.* **33**, 883). Durch Oxydation des gewöhnlichen Jonons mit $KMnO_4$ entstehen Oxyjonolacton $C_{10}H_{16}O_3$ und Geronsäure bezw. Isogeronsäure $C_9H_{16}O_3$ neben a-Dimethylbernsteinsäure, Dimethylglutarsäure und Dimethyladipinsäuren (T., *B.* **31**, 857; **33**, 3726). Untersuchung von „Veilchenpräparaten" auf *α* und *β* Jonon: R. SCHMIDT, *Z. Ang.* **1900**, 189.

α-Jonon, 1,1,3-Trimethyl-2-Buten(2^1)-ylon-Cyclohexen(3)

$CH_2.C(CH_3)_2.CH.CH:CH.CO.CH_3$
$CH_2.CH$ $=$ $C.CH_3$
(TIEMANN, *B.* **33**, 3709, 3726). *B.* Aus Pseudojonon (S 88) durch conc. Phosphorsäure (HAARMANN, REIMER, D.R.P. 129027; *C.* **1902** I, 1137). — *Darst.* Man entfernt aus käuflichem Jonon das *β*-Jonon (s. u.) möglichst vollständig in Form seines leichter krystallisirenden Semicarbazons (s. u.), regenerirt aus den Mutterlaugen das annähernd reine *α*-Jonon, wandelt es in das Oxim um, das bei sehr niederer Temperatur aus Petroleumäther krystallisirt, und spaltet daraus wieder das Keton mit verdünnter Schwefelsäure ab (T., *B.* **31**, 874). Die Trennung von *α*- und *β*-Jonon kann ferner auf das verschiedene Verhalten ihrer Verbindungen mit neutraler Bisulfitlösung gegründet werden; diejenige des *β*-Jonons ist leichter spaltbar als diejenige des *α*-Jonons (H., R., D.R.P. 106512; *C.* **1900** I, 576; SCHMIDT, *Z. Ang.* **1900**, 191). — Oel. Kp_{11}: 123—124°. Kp_{17}: 134—136°. D^{20}: 0,932. n_D: 1,4980. Der Geruch ist etwas voller und süsser als der beim *β*-Jonon. Geht durch conc. Schwefelsäure in *β*-Jonon über. *α*-Jonon liefert bei der Oxydation mit Permanganat Isogeronsäure, aber keine Geronsäure (T., *B.* **33**, 3726). — Charakterisirung durch Ueberführen in das p-Bromphenylhydrazon: SCH., *Z. Ang.* **1900**, 191).

Ketazin des *α*-Jonons $C_{26}H_{40}N_2 = C_{13}H_{20}:N.N:C_{13}H_{20}$. Schmelzp.: 99° (T., *B.* **31**, 877).

Semicarbazon des *α*-Jonons $C_{14}H_{23}ON_3 = C_{13}H_{20}:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzpunkt (aus Ligroïn oder Benzol + Ligroïn krystallisirt): 107—108°. Der Schmelzpunkt steigt beim Krystalisiren aus Alkohol (60%ig) auf 137—138°. Bei der Spaltung erhält man stets dasselbe *α*-Jonon (T., *B.* **31**, 876, 1736).

***α*-Jononoxim** $C_{13}H_{21}ON = C_{13}H_{20}:NOH$. Krystallisirt aus Ligroïn (Kp: 35—55°) in einer starken Kältemischung. Schmelzp.: 89—90°. Liefert mit verdünnter Schwefelsäure reines *α*-Jonon (T., *B.* **31**, 875).

***α*-Jononoximessigsäure** $C_{15}H_{23}O_3N = C_{13}H_{20}:N.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Oxim (s. o.) durch Chloressigsäure und KOH in Alkohol (T., *B.* **31**, 877). — Schmelzp.: 98—99°.

β-Jonon, 1,1,3-Trimethyl-2-Buten(2^1)-ylon-Cyclohexen(2)

$CH_2.C(CH_3)_2.C.CH:CH.CO.CH_3$
$CH_2.CH_2$ — $C.CH_3$
(TIEMANN, *B.* **33**, 3709). *B.* Aus *β*-Cyclocitral (Spl. zu Bd. III, S. 507), Aceton und Natriumäthylat (T., *B.* **33**, 3722). Langsam durch verdünnte Säuren, schnell durch conc. Schwefelsäure aus Pseudojonon (S. 88) in der Kälte, ebenso aus *α*-Jonon (s. o.); ist immer im gewöhnlichen Jonon vorhanden (T., *B.* **31**, 870). Aus *β*-Jononcarbonsäure durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (HAARMANN, REIMER, D.R.P. 124228; *C.* **1901** II, 1102; D.R.P. 126959; *C.* **1902** I, 77). Trennung von *α*-Jonon: siehe oben. — Oel. Kp_{18}: 140°. $Kp_{14,5}$: 134,5—135,5°. Kp_{10}: 127—128,5°. D^{20}: 0,946. n_D: 1,521. Riecht sehr ähnlich dem *α*-Jonon. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Oxyjonolacton, Geronsäure u. s. w. (TIEMANN, *B.* **31**, 872). Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht dasselbe Jonen, wie aus *α*-Jonon. Liefert durch alkoholisches Kali neben viel Harz etwas *α*-Jonon.

Ketazin des *β*-Jonons $C_{26}H_{40}N_2 = C_{13}H_{20}:N.N:C_{13}H_{20}$. Rhombische Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 104—105° (T., *B.* **31**, 872).

Semicarbazon des *β*-Jonons $C_{14}H_{23}ON_3 = C_{13}H_{20}:N.NH.CO.NH_2$. *B.* Scheidet sich aus dem rohen *β*-Jonon nach einigem Stehen mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat ab (T., *B.* **31**, 871). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Wird durch alkoholische Schwefelsäure schon in der Kälte in die Componenten gespalten. Färbt sich leicht an der Luft.

Oxim des *β*-Jonons $C_{13}H_{21}ON = C_{13}H_{20}:NOH$. Oel (T., *B.* **31**, 872).

β-**Jononoximessigsäure** $C_{15}H_{23}O_3N = C_{13}H_{20}:N.O.CH_2.CO_2H$. Blättchen aus Ligroïn (vom Kp: 65—75°). Schmelzp.: 103° (T., *B.* **31**, 872).

4) ***Tuberon.*** *V.* Als riechendes Princip in der Tuberosenblüte (VERLEY, *Bl.* [3] **21**, 306). — Kp_{15}: 167°. D: 0,9707 bei 8°. n_D^{14}: 1,516. Addirt 1 Mol. Brom. Wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht acetylirt. Spaltet beim Erhitzen mit Phenylhydrazin Wasser ab und giebt bei der Oxydation mit wässeriger CrO_3-Lösung Formaldehyd.

5) ***Isoiron.*** *V.* Im Kostuswurzelöl. Isolirung durch Behandlung mit p-Hydrazinobenzolsulfonsäure und Zerlegen des Condensationsproducts mit verdünnten Säuren (HAAR-

MANN, REIMER, D.R.P. 120559; *C.* **1901** I, 1219). — D^{20}: 0,93. Kp_{20}: 140—150°. Das Condensationsproduct mit p-Bromphenylhydrazin schmilzt bei 161—163°. Beim Kochen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure entsteht ein Kohlenwasserstoff, der mit Kaliumpermanganat die Säure $C_{12}H_{12}O_6$ (s. u.) liefert.

Säure $C_{12}H_{12}O_6$. *B.* Man oxydirt den aus Isoiron durch Kochen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure entstehenden Kohlenwasserstoff mit Kaliumpermanganat (H., R., D.R.P. 120559; *C.* **1901** I, 1219). — Schmelzp.: 214°.

6. Ketone $C_{14}H_{22}O$.

1) ***Methylpseudojonon.*** *B.* Aus Citral und Methyläthylketon beim Schütteln mit Natronlauge (HAARMANN, REIMER, D.R.P. 79120; *Frdl.* **III**, 890). — $Kp_{21,5}$: 160—175°.

2) ***Methyljonon.*** *B.* Durch Erhitzen von Methylpseudojonon (s. o.) mit 3%iger Schwefelsäure (HAARMANN, REIMER, D.R.P. 79120; *Frdl.* **III**, 890). — Kp_{24}: 155—160°.

C. *Ketone $C_nH_{2n-8}O$ (*S. 117—157*).

*FRIEDEL-CRAFTS'sche Reaction zur Darstellung von Ketonen (*S. 117, Z. 24 bis 20 v. u.*). Die Synthese verläuft in den beiden Phasen: $R.COCl + AlCl_3 = (R.COCl)AlCl_3$; $(R.COCl).AlCl_3 + C_mH_n = HCl + (R.CO.C_mH_{n-1})AlCl_3$ (PERRIER, *B.* **33**, 815; BOESEKEN, *R.* **20**, 103). Zur Darstellung ist es zweckmässig, zunächst durch gelindes Erhitzen äquimolekularer Mengen von Säurechlorid und $AlCl_3$ die Doppelverbindung herzustellen und diese dann auf den Kohlenwasserstoff, in CS_2 gelöst, einwirken zu lassen (P.). Nach BOUVEAULT (*Bl.* [3] **17**, 1021) giebt man zu einem Gemisch von 1 Mol.-Gew. Kohlenwasserstoff (oder Phenoläther) mit 1 Mol.-Gew. $AlCl_3$ tropfenweise etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Säurechlorid; zum Schluss erwärmt man gelinde. Nach BOESEKEN (*Bl.* [3] **19**, 349; *R.* **20**, 106) wendet man vortheilhaft das Säurechlorid und das $AlCl_3$ (frisch bereitet) im Ueberschuss an und giebt das Gemenge von Säurechlorid + Kohlenwasserstoff allmählich zu dem mit CS_2 bedeckten $AlCl_3$. KLAGES und ALLENDORFF (*B.* **31**, 998) empfehlen Ligroïn an Stelle des Schwefelkohlenstoffs als Verdünnungsmittel. — Der bei der FRIEDEL-CRAFTS'schen Reaction entstehende Chlorwasserstoff wird nach VERLEY (*Bl.* [3] **17**, 906; **19**, 137) zweckmässig nicht durch Erwärmen, sondern durch Evacuiren entfernt. Die Reaction verläuft dann unter Kühlung mit Eis sehr glatt und mit guter Ausbeute (80%).

Bei Verwendung der Chloride von monohalogenirten Säuren, wie $Cl.CH_2.COCl$, tritt das im Alkylrest gebundene Halogen nicht in Reaction; es entstehen mithin in der Seitenkette halogenirte Ketone, wie $Cl.CH_2.CO.C_6H_5$ (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 66).

Fettaromatische Ketone liefern bei Reduction mit Natrium und Alkohol die entsprechenden Carbinole (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1003).

Mit $TeCl_4$ und $SeCl_4$, bezw. auch SeO_2 + HCl reagiren die fettaromatischen Ketone sehr leicht unter Bildung gut krystallisirter Tellur- und Selen-haltiger Verbindungen, $(R.CO.CH_2)_2TeCl_2$ bezw. $(R.CO.CH_2)_2SeCl_2$ (MICHAELIS, *B.* **30**, 2822). Die so entstehenden Dichlorselenoketone $(R.CO.CH_2)_2SeCl_2$ liefern durch Reduction mit Zinkstaub in CS_2 oder mit Selencyankalium in Alkohol die Selenoketone $(R.CO.CH_2)_2Se$ (KUNCKELL, ZIMMERMANN, *A.* **314**, 281).

Fettaromatische Ketone, welche nicht in beiden Ortho-Stellungen zur CO.R-Gruppe durch Alkyle substituirt sind, vereinigen sich mit syrupöser Phosphorsäure zu krystallisirten Doppelverbindungen der Constitution $RR'C(OH).O.PO(OH)_2$. Beim Kochen mit syrupöser Phosphorsäure werden diejenigen Ketone, welche in o- oder o,o'-Stellung zur CO.R substituirt sind, unter Bildung von Kohlenwasserstoffen und Fettsäuren (meist sehr glatt) gespalten (KLAGES, ALLENDORF, *B.* **31**, 1298; K., LICKROTH, *B.* **32**, 1549).

*Aminoderivate der Ketone $C_nH_{2n-8}O$ (*S. 118*) entstehen aus Acetylderivaten aromatischer Amine durch Einwirkung von Säurehalogeniden in Gegenwart von $AlCl_3$; man spaltet die Acetylgruppe aus den gebildeten Acetylaminoketonen durch Erhitzen mit Säuren ab (KUNCKELL, D.R.P. 105199; *C.* **1900** I, 240).

Zur Darstellung von Oxyketonen nach FRIEDEL-CRAFTS (aus Phenolen und Säurechloriden + $AlCl_3$) empfiehlt sich ein Zusatz von Nitrokohlenwasserstoffen, indem diese als Lösungsmittel für die bei der Synthese entstehenden Aluminiumdoppelverbindungen dienen (BEHN, D.R.P. 95901; *C.* **1898** I, 1223). — Kryoskopisches Verhalten der Oxyketone in Naphtalinlösung: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 39.

1. ***Acetophenon*** $C_8H_8O = C_6H_5.CO.CH_3$ (*S. 118—140*). *B.* Bei der Einwirkung von KMn_4O auf Acetaldehydphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 746, Z. 12 v. o.), neben anderen

Producten (v. Pechmann, *B.* **31**, 2125). Bei der Oxydation von Acetaldehydphenylhydrazon mit Luft in alkoholisch-alkalischer Lösung (Biltz, Wienands, *A.* **308**, 16). Beim Eindampfen von Flavon (Spl. zu Bd. III, S. 737) mit 30%iger Kalilauge, neben o-Oxyacetophenon (S. 103), Benzoësäure und Salicylsäure (Feuerstein, v. Kostanecki, *B.* **31**, 1761). Aus dem Disulfid der β-Sulfhydrylthiozimmtsäure (Spl. Bd. II, S. 962) bei der Destillation mit Kalilauge (Baumann, Fromm, *B.* **30**, 115). — *Darst.* Man trägt in das mit etwas CS_2 verdünnte Gemisch von 7 Gew.-Thln. Benzol und 8 Gew.-Thln. Acetylchlorid allmählich 8 Gew.-Thle. sublimirtes Eisenchlorid ein und erwärmt hierauf das Product noch ½ Stunde auf dem Wasserbad, wäscht mit Wasser, trocknet über P_2O_5 und fractionirt (Nencki, Stoeber, *B.* **30**, 1769). — D^5_5: 1,0408. D^{15}_{15}: 1,0329. D^{25}_{25}: 1,0266. D^{55}_{55}: 1,0121. Magnetisches Drehungsvermögen: Perkin, *Soc.* **69**, 1243. Oberflächenspannung: Dutoit, Friderich, *C. r.* **130**, 328. Specifische Wärme, Verdämpfungswärme: Louguinine, *C.* **1900** I, 451. Dampfspannungscurve: Kahlbaum, *Ph. Ch.* **26**, 612. Dielektricitätsconstante: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 308; Turner, *Ph. Ch.* **35**, 428. Bei der Einwirkung des Sonnenlichtes auf alkoholische Acetophenonlösungen entsteht, neben Acetaldehyd, Acetophenonpinakon (Spl. Bd. II, S. 674) (Ciamician, Silber, *B.* **33**, 2912; *R. A. L.* [5] **10** I, 98. Liefert bei der Reduction mit Natrium + Alkohol Methylphenylcarbinol (Spl. Bd. II, S. 648) und geringe Mengen Aethylbenzol (Spl. Bd. II, S. 18) (Klages, Allendorff, *B.* **31**, 1003). Durch Erhitzen mit Methyljodid und gepulvertem Aetzkali auf 100° entstehen Aethylphenylketon (S. 112) und Isopropylphenylketon (S. 120) (Nef, *A.* **310**, 318). Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl s. Delacre, *C.* **1900** II, 255. Einwirkung von Natrium und Benzoylchlorid: Freer, Lachman, *Am.* **19**, 885. Beim Hinzufügen von festem Natriumäthylat zu einer abgekühlten ätherischen Lösung äquimolekularer Mengen Acetophenon und Malonsäureester entstehen Benzoësäure (etwa 25%), Methylphenylcarbinol und andere Producte (Stobbe, Heun, *B.* **34**, 1958). Acetophenon condensirt sich mit Zimmtsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat zur β-Phenyl-γ-Benzoylbuttersäure (Spl. Bd. II, S. 1012) (Stobbe, *B.* **34**, 654). Aus Benzaldehyd, Acetophenon und alkoholischer Kalilauge entsteht in der Kälte Benzylidenacetophenon (Hptw. Bd. III, S. 246), in der Wärme Benzaldiacetophenon (Hptw. Bd. III, S. 307) und zwei isomere Dibenzaltriacetophenone (Hptw. Bd. III, S. 322—323).

$2C_8H_8O.Al_2Cl_6$ (vgl. Kohler, *Am.* **24**, 389). *B.* Aus der Doppelverbindung von Aluminiumchlorid und Acetylchlorid in CS_2-Lösung bei 0° durch Benzol (Boeseken, *R.* **20**, 104). Krystalle. Schmelzp.: 64°. Liefert mit Eiswasser reines Acetophenon. — $2C_8H_8O.Al_2Br_6$. *B.* Aus $AlBr_3$ und Acetophenon in CS_2 (K., *Am.* **27**, 250). Farblose Platten (aus Benzol + Petroleumäther). Sehr wenig löslich in CS_2, leichter in Benzol.

Verbindung mit Phosphorsäure $C_8H_8O.H_3PO_4$. *B.* Beim Eintragen von Acetophenon in syrupöse Phosphorsäure (Klages, Allendorff, *B.* **31**, 1300). — Lange Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 88—90°. Ziemlich leicht löslich in Aether. Wird von Wasser oder bei der Destillation in die Componenten gespalten. Auch beim Liegen an der Luft dunstet das Keton allmählich ab.

Verbindung mit Arsensäure $2C_6H_5.CO.CH_3 + AsO_4H_3$(?). *B.* Aus Arsensäure und Acetophenon in Alkohol (Kl., Lickroth, *B.* **32**, 1557). — Krystalle. Schmelzp.: 96°.

Verbindung $C_{24}H_{18}O$. *B.* Entsteht neben anderen Producten beim Kochen von Acetophenon mit einer alkoholischen Lösung von $NaOC_2H_5$ (Stobbe, Heun, *B.* **34**, 1958). Bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von festem $NaOC_2H_5$ auf äquimolekulare Mengen von Acetophenon und Malonsäureester (St., H.). — Aus CS_2 hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 183°.

Acetophenondimethylacetal $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3.(C_6H_5)C(O.CH_3)_2$. *B.* Durch Stehenlassen von in Methylalkohol gelöstem Acetophenon mit salzsaurem Formiminomethyläther in der Kälte (Claisen, *B.* **31**, 1012).

Diäthylacetal $C_{12}H_{18}O_2 = CH_3.(C_6H_5)C(O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Stehenlassen von in Alkohol gelöstem Acetophenon mit salzsaurem Formiminoäthyläther in der Kälte (Cl., *B.* **31**, 1012). — Siedet bei 212—216° unter theilweisem Zerfall in Alkohol und α-Aethoxystyrol. Acetylchlorid wirkt unter stürmischem Aufkochen unter Bildung von Triphenylbenzol ein, bei Gegenwart von Pyridin spaltet es dagegen nur 1 Mol.-Gew. Alkohol ab und ergiebt α-Aethoxystyrol (Cl., *B.* **31**, 1020).

Dipropylacetal $C_{14}H_{22}O_2 = CH_3.(C_6H_5)C(O.C_3H_7)_2$. *B.* Durch Stehenlassen von in Propylalkohol gelöstem Acetophenon mit salzsaurem Formiminopropyläther in der Kälte (Cl., *B.* **31**, 1012).

***Chloracetophenon** C_8H_7OCl (*S. 119—120*). a) *1^2-Chloracetophenon, Phenacylchlorid $C_6H_5.CO.CH_2Cl$ (*S. 119—120*). *B.* Bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf Dichlortelluroacetophenon (S. 111), neben TeO_2 (Rust, *B.* **30**, 2833). — *Darst.* Man leitet

Chlor in eine Lösung von 20 g Acetophenon in 100 g Eisessig bis zur geforderten Gewichtszunahme (SCHOLL, KORTEN, *B.* **34**, 1902). — Bleibt beim Erhitzen mit Benzol und $AlCl_3$ auf 100° fast unverändert, liefert dagegen beim Kochen mit Toluol und $AlCl_3$ Phenyl-p-Xylylketon (Hptw. Bd. III, S. 230) (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 507).

***Verbindungen** $C_{16}H_{13}O_2Cl$ (*S. 120, Z. 9—19 v. o.*), **Chlordiphenacyle.** Constitution: $C_6H_5.CO.CH_2.CHCl.CO.C_6H_5$ (PAAL, STERN, *B.* **32**, 530). Beide Isomere liefern beim Kochen ihrer alkoholischen Lösungen mit Zinkstaub Diphenacyl.

Analoge Brom- und Jod-Verbindungen s. Hptw. Bd. III, S. 298 und Spl. dazu.

b) *4-Chloracetophenon $(CH_3.CO)^1C_6H_4Cl^4$ (*S. 120*). *B.* 50 g Acetylchlorid lässt man auf 72 g Monochlorbenzol und 65—70 g $AlCl_3$ in CS_2-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einwirken (COLLET, *Bl.* [3] **21**, 69).

***Dichloracetophenon** $C_8H_6OCl_2$ (*S. 120*). a) *$1^2,1^2$-Dichloracetophenon, Phenacalchlorid, Phenacylidenchlorid $C_6H_5.CO.CHCl_2$ (*S. 120*). *B.* Bei der Einwirkung von ClOH auf Phenylacetylen (WITTORF, *Ж.* **32**, 117; *C.* **1900 II**, 29). — Schmelzp.: 20—21,5°.

b) *1^2,4-Dichloracetophenon $C_6H_4Cl.CO.CH_2Cl$ (*S. 120*). *B.* Aus 30 g Chloracetylchlorid, 30 g Monochlorbenzol und 30 g $AlCl_3$ in CS_2-Lösung (COLLET, *C. r.* **125**, 718). — Nadeln. Schmelzp.: 101—102°.

S. 120, Z. 16 v. u. statt: „$C_6H_5Cl_3O$“ lies: „$C_8H_5Cl_3O$“.

***Bromacetophenon** C_8H_7OBr (*S. 120—121*). b) *1^2-Bromacetophenon, Phenacylbromid $C_6H_5.CO.CH_2Br$ (*S. 121*). *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1,5 Thln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 1 Thl. Bromacetylchlorid und 10 Thln. Benzol (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 69). — *Darst.* Man löst 100 g Acetophenon in 500 g Eisessig, fügt bei gewöhnlicher Temperatur 133,5 g Brom hinzu, lässt 1 Stunde stehen, erwärmt dann gelinde auf dem Wasserbade und giesst, sobald die Flüssigkeit farblos geworden, in viel Wasser; nach 24 Stunden wird das krystallinisch erstarrte Bromacetophenon abgesaugt (MÖHLAU, *B.* **15**, 2465). 20 g Acetophenon werden mit 100 g Wasser übergossen, und allmählich 27 g Brom zugefügt; man erhitzt die Mischung auf dem Wasserbade und giesst nach beendeter Einwirkung das gelb gefärbte Wasser schnell ab; das Reactionsproduct wird mit Wasser so lange gewaschen, bis das Wasser farblos abläuft, worauf es rasch zu einer gelblichen Masse erstarrt; durch Abpressen erhält man direct ein weisses, bei 50° schmelzendes Bromacetophenon (RUMPEL, *Ar.* **235**, 398). — Verhält sich beim Titriren in Gegenwart von Phenolphtaleïn oder Poirrierblau wie eine einbasische Säure (ASTRUC, MURCO, *C. r.* **131**, 944). Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht durch Hydroxylamin in saurer Lösung syn-Phenylbrommethylketoxim, in alkalischer Lösung neben viel Phenylglyoxim das Anti-Phenylbrommethylketoxim (S. 100) (KORTEN, SCHOLL, *B.* **34**, 1902, 1907). {Natriumäthylat erzeugt} α- und β-{Bromdiphenacyl}. Mit o-Phenylendiamin entsteht Phenylchinoxalin. Mit Natriumacetessigester entstehen Diphenacylessigester und α- und β-Bromdiphenacyl $C_{16}H_{13}O_2Br$.

***Dibromacetophenon** $C_8H_6OBr_2$ (*S. 121*). a) *$1^2,1^2$-Dibromacetophenon $C_6H_5.CO.CHBr_2$ (*S. 121*). *B.* Aus Phenylacetylen und BrOH (WITTORF, *Ж.* **32**, 107; *C.* **1900 II**, 29). Durch Destillation von Tribrommethyl-Phenylcarbinol bei 25 mm Druck unter HBr-Abspaltung (SIEGFRIED, *Ж.* **30**, 914; *C.* **1899 I**, 606). — Schmelzp.: 35—36°.

***Isoindileucin** $C_{16}H_{12}ON_2$ (*S. 121*) ist wahrscheinlich als **μ-Benzoyl-α-Phenylglyoxalin** $\begin{matrix} C_6H_5.C.NH \\ \vdots \\ CH.N \end{matrix} \!\!> C.CO.C_6H_5$ aufzufassen (PINNER, *B.* **35**, 4135). *B.* Aus Phenylglyoxal (S. 68) und Ammoniak (PI., *B.* **35**, 4135; vgl. MÜLLER, v. PECHMANN, *B.* **22**, 2559). Schmelzp.: 194—195° (PI.). Destillirt unzersetzt. Wird aus der Lösung in Alkalien durch Säuren gefällt (M., v. P.).

b) 1^2,4-Dibromacetophenon $C_6H_4Br^4(CO.CH_2Br)^1$. Aus Bromacetylchlorid, Brombenzol und $AlCl_3$ (COLLET, *C. r.* **125**, 718). Die Lösung von Methyl-p-Bromphenylketon (Hptw. Bd. III, S. 120, Z. 4 v. u.) in Eisessig oder CS_2 wird mit 1 Mol.-Gew. Brom behandelt (C., *Bl.* [3] **21**, 67). — Nadeln. Schmelzp.: 109—109,5°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

$1^2,1^2$,4-Tribromacetophenon $C_8H_5OBr_3 = C_6H_4Br^4(CO.CHBr_2)^1$. *B.* Durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Brom auf Methyl-p-Bromphenylketon (Hptw. Bd. III, S. 120, Z. 4 v. u.) (COLLET, *Bl.* [3] **21**, 68). — Krystalle. Schmelzp.: 92—93°. Löslich in siedendem Alkohol, CS_2 und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol. Giebt durch Oxydation p-Brombenzoësäure, bei der Einwirkung von Kalilauge p-Bromphenylglykolsäure.

1^2-Chlor-4-Bromacetophenon, Chlormethyl-p-Bromphenylketon $C_8H_6OClBr = CH_2Cl.CO.C_6H_4Br$. *B.* Aus 30 g Chloracetylchlorid, 42 g Monobrombenzol, 35—40 g $AlCl_3$

und CS_2 als Lösungsmittel (Collet, *C. r.* **125**, 718). — Nadeln. Schmelzp.: 116—117°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Giebt durch Oxydation p-Brombenzoësäure.

4-Chlor-1²-Bromacetophenon $C_8H_6OClBr = CH_2Br.CO.C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom auf 4-Chloracetophenon (S. 92), gelöst in CS_2 oder Eisessig (C., *Bl.* [3] **21**, 69). Aus Bromacetylchlorid, Chlorbenzol und $AlCl_3$ (C., *C. r.* **125**, 718). — Nadeln. Schmelzp.: 96—96,5°. Wird durch Hydroxylamin in der Hitze in 4-Chlorphenylglyoxim (S. 101) übergeführt (C., *Bl.* [3] **27**, 543).

4-Chlor-1²,1²-Dibromacetophenon $C_8H_5OClBr_2 = CHBr_2.CO.C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Brom auf 4-Chloracetophenon (S. 92) (Collet, *Bl.* [3] **21**, 70). — Krystalle. Schmelzp.: 92,5°. Löslich in Alkohol, CS_2 und Eisessig. Wird durch Erhitzen mit Hydroxylamin in 4-Chlorphenylglyoxim (S. 101) übergeführt (Collet, *Bl.* [3] **27**, 542).

1²-Jodacetophenon $C_8H_7OJ = CH_2J.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Phenyljodacetylen mit einem Gemisch von Eisessig und conc. Schwefelsäure auf 30—40° (Nef, *A.* **308**, 294). — *Darst.* Durch Erwärmen von in Alkohol gelöstem 1²-Chlor- oder Brom-Acetophenon (S. 91, 92) mit conc., wässeriger KJ-Lösung (Paal, Stern, *B.* **32**, 532; Lucas, *B.* **32**, 601; Collet, *C. r.* **128**, 312). — Nadeln oder Spiesse. Schmelzp.: 28° (L.); 29,5° bis 30° (C.); 30° (N.). Kp_{30}: 170° (N.). Unlöslich in Wasser, sonst äusserst leicht löslich. Schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig. Zersetzt sich am Licht langsam unter Jodabscheidung. Riecht stechend. Beim Erhitzen mit frisch gefälltem Bleioxyd entsteht Benzoylcarbinol (Hptw. Bd. III, S. 132).

1²,1²-Dijodacetophenon $C_8H_6OJ_2 = CHJ_2.CO.C_6H_5$. Braunes Oel. Siedet oberhalb 200° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol (Collet, *Bl.* [3] **23**, 830).

1²,1²,1²-Trijodacetophenon $C_8H_5OJ_3 = CJ_3.CO.C_6H_5$. Braunes Oel. Zersetzt sich beim Destilliren. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol (Collet, *Bl.* [3] **23**, 831).

4-Chlor-1²-Jodacetophenon $C_8H_6OClJ = CH_2J.CO.C_6H_4Cl$. *B.* Man erhitzt die alkoholische Lösung des 1²,4-Dichloracetophenons (S. 92) mit KJ (Collet, *Bl.* [3] **23**, 829). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 75,5°.

4-Chlor-1²,1²-Dijodacetophenon $C_8H_5OClJ_2 = CHJ_2.CO.C_6H_4Cl$. Farblose Krystalle. Schmelzp.: 111—112° (Collet, *Bl.* [3] **23**, 831).

4-Brom-1²-Jodacetophenon $C_8H_6OBrJ = CH_2J.CO.C_6H_4Br$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 90° (Collet, *Bl.* [3] **23**, 830).

4-Brom-1²,1²-Dijodacetophenon $C_8H_5OBrJ_2 = CHJ_2.CO.C_6H_4Br$. Krystalle. Schmelzpunkt: 119—120° (Collet, *Bl.* [3] **23**, 831).

***1²-(ω)-Isonitrosoacetophenon** $C_8H_7O_2N = C_6H_5.CO.CH{:}N.OH$ (*S. 122, Z. 4 v. o.*). Durch Einwirkung von käuflicher, stark nach SO_2 riechender Natriumbisulfitlösung erhält man das Natriumsalz einer Sulfonsäure $C_{16}H_{12}O_4N_2S$ oder $C_{16}H_{14}O_4N_2S$ (s. u.) (Pinner, *B.* **35**, 4132).

Sulfonsäure $C_{16}H_{12}O_4N_2S$ oder $C_{16}H_{14}O_4N_2S$ (Benzoyl-Phenylglyoxalin-N-Sulfonsäure $N\lessgtr\begin{matrix}C_6H_5.CO.C-N.SO_3H \\ | \\ CH{:}C.C_6H_5\end{matrix}$?). *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Einwirkung von käuflicher, ca. 38%iger, nach SO_2 riechender Natriumbisulfitlösung auf Isonitrosoacetophenon (s. o.) (P., *B.* **35**, 4132). — Gelbliche Nadeln aus warmer 5%iger Schwefelsäure. Farblose Platten mit $4H_2O$ aus kalter 5%iger Schwefelsäure. Schmelzp.: 274°. Schwer löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig und Mineralsäuren. — $NH_4.\bar{A} + 2H_2O$. In Wasser schwer lösliche Nadeln. Verliert das Wasser nur schwer bei 120°. — $Pb(OH).\bar{A}$. Gelber Niederschlag. Sehr leicht löslich in Essigsäure und Salpetersäure. — $Ag.\bar{A}$. Weisse, nicht lichtempfindliche Nadeln.

***Nitroacetophenon** $C_8H_7O_3N$ (*S. 122—123*). *B.* Durch Nitriren von Acetophenon mit der zehnfachen Menge Salpetersäure (D^{15}: 1,51). Bei ca. —8° entstehen ca. 43% o- und ca. 53% m-Nitroacetophenon von der theoretischen Gesammtausbeute. Bei einer Temperatur von —15° bis +35° bleibt die Ausbeute an o-Nitroacetophenon ziemlich gleich gross. Die Ausbeute an m-Verbindung nimmt beim Nitriren mit steigender Temperatur (+15° bis 35°) stark ab, indem m-Nitrobenzoylformoxim (S. 68) dafür entsteht. In unbedeutender Menge entsteht auch p-Nitroacetophenon (Camps, *Ar.* **240**, 6).

a) ***o-Nitroacetophenon** $NO_2.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 122*). Kp_{16}: 159° (C., *B.* **32**, 3232). Kp_{32}: 178—179° (C., *Ar.* **240**, 13).

b) *m-Nitroacetophenon $NO_2.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 123*). *Darst.* Durch langsames Eintropfen von 30 g Acetophenon in 300 g Salpetersäure (D: 1,5), wobei die Temperatur 10° nicht übersteigen darf; nach kurzem Stehen wird das Product in viel Eiswasser eingegossen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (Dettwiller, vgl. v. Kostanecki, Tambor, *B.* **34**, 1691). Durch Eintropfen eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,42) mit 3 Thln. conc. Schwefelsäure in eine stark gekühlte, turbinirte Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetophenon in 5—6 Thln. conc. Schwefelsäure, wobei die Temperatur +5° nicht übersteigen darf (Ausbeute 80—90%) (Rupe, Braun, v. Zembrzuski, *B.* **34**, 3522). — Kp_{18}: 167°; Kp: 202° (C., *Ar.* **240**, 10). Bei der Elektrolyse in conc. Schwefelsäure entsteht 5-Amino-2-Oxyacetophenon (S. 104).

d) 1^2-Nitroacetophenon (Benzoylnitromethan) $C_6H_5.CO.CH_2.NO_2 = C_6H_5.CO.CH:NO.OH$. *B.* Man schüttelt die trockene, ätherische Lösung von 1^2-Jodacetophenon (S. 93) mit trockenem Silbernitrat und Sand 24 Stunden, fällt durch Einleiten von NH_3 das Ammonsalz aus und zersetzt dieses durch Säure (Lucas, *B.* **32**, 602). — Nadeln (aus Wasser von 30°). Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Wasser. In Lösungen von mehr als 30° leicht zersetzlich unter Bildung von Benzoësäure und salpetriger Säure. Verhalten gegen NH_3: Hantzsch, Dollfus, *B.* **35**, 257. Leitfähigkeit und Constitution: H., Veit: *B.* **32**, 609, 623. Giebt mit Hydroxylamin ein Salz, aber nicht ein Oxim. — $C_6H_5.CO.CH:NO_2.Na$. Durch Fällen mit Natriumäthylat. Die wässerige Lösung ist gelb (L.).

3,5-Dinitroacetophenon $C_8H_6O_5N_2 = (NO_2)_2^{3,5}C_6H_3(CO.CH_3)^1$. *B.* Aus 3,5-Dinitrobenzoylacetessigester durch siedende, verdünnte Schwefelsäure (Berend, Heymann, *J. pr.* [2] **65**, 292). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 82—84°. Schwer löslich in Aether.

***Bromnitroacetophenon** $C_8H_6O_3NBr = NO_2.C_6H_4.CO.CH_2Br$ (*S. 123*). b) *1^2-Brom-m-Nitroacetophenon (*S. 123*). *B.* Durch Bromiren von m-Nitroacetophenon (s. o.) (Korten, Scholl, *B.* **34**, 1909).

S. 123, Z. 27 v. o. statt: „228" lies: „2008".

***Aminoacetophenon** C_8H_9ON (*S. 123—128*). a) *o-Derivat $NH_2.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 123—124*). *B.* Neben der p-Verbindung (S. 96) durch Erhitzen von Acetanilid mit Eisessig und Phosphorsäure und darauffolgende Verseifung mit kochender, verdünnter Salzsäure (Köhler, D.R.P. 56971; *Frdl.* III, 21). — *Darst.* {Aus Aminophenylacetylen}; vgl. Kippenberg, *B.* **30**, 1130. Durch Reduction von o-Nitroacetophenon (S. 93) (Camps. *Ar.* **240**, 15). — Kp_{17}: 135°. Kp_{780}: 250—252°. Riecht basisch und zugleich süsslich, in verdünntem Zustand jasminartig (C., *B.* **32**, 3232). Wird von Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung zu o-Diaminoacetophenonpinakon reducirt (K.). Beim Erhitzen mit Cyanessigester entsteht β-Cyanlepidon $C_{11}H_8ON_2$. Bei 5—10 Minuten langem Kochen mit wasserfreier Ameisensäure entsteht Formylaminoacetophenon (s. u.); länger anhaltende Einwirkung von Ameisensäure führt dagegen zu Formyl-o-Flavanilin (C., *B.* **34**, 2708).

Verbindung mit Oxalsäurediäthylester $C_{22}H_{28}O_6N = 2C_8H_9ON + C_6H_{10}O_4$. *B.* Durch Mischen der Componenten bei gewöhnlicher Temperatur (C., *B.* **34**, 2710). — Schwach gelb gefärbte Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 42°. Wird durch Säuren zerlegt.

o-Pikrylaminoacetophenon $C_{14}H_{10}O_7N_4 = (NO_2)_3^{2,4,6}C_6H_2.NH.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid und o-Aminoacetophenon (Wedekind, *B.* **33**, 432). — Braungelbe Kryställchen aus Eisessig. Schmelzp.: 232°.

o-Formylaminoacetophenon $C_9H_9O_2N = CHO.NH.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von o-Aminoacetophenon mit Ameisensäure (C., *B.* **32**, 3232; **34**, 2709; *H.* **33**, 402). — Nadeln. Schmelzp.: 79°. Liefert beim Kochen der wässerig-alkoholischen Lösung mit Natronlauge Kynurin neben etwas o-Flavanilin.

* **o-Acetaminoacetophenon** $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3.CO.NH.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 124, Z. 26 v. o.*). Bei der Einwirkung von NaOH auf die alkoholische Lösung entstehen γ-Methylcarbostyril (vorwiegend), γ-Oxychinaldin, o-Flavanilin, dessen Acetylverbindung und etwas o-Aminoacetophenon (C., *B.* **32**, 3228).

***Chloracetyl-o-Aminoacetophenon** $C_{10}H_{10}O_2NCl = CH_2Cl.CO.NH.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 124, Z. 30 v. o.*). *B.* Durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf o-Aminoacetophenon (s. o.) in kalter, ätherischer Lösung (C., *Ar.* **240**, 145). — Wird durch siedende, verdünnte, alkoholische Natronlauge in α-β-Dioxy-γ-Methylchinolin übergeführt.

***Propionyl-o-Aminoacetophenon** $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 124, Z. 26 v. u.*). Durch Kochen mit wässerig-alkoholischer Natronlauge entsteht β,γ-Dimethylcarbostyril und α-Aethyl-γ-Oxychinolin (C., *Ar.* **237**, 675).

***Isobutyryl-o-Aminoacetophenon** $C_{12}H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH.CO.NH.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 124, Z. 20 v. u.*). *B.* Durch Zusammenbringen äquimolekularer Mengen o-Aminoaceto-

phenon (S. 94) und Isobuttersäureanhydrid und einmaliges Erhitzen der Flüssigkeit zum Sieden (C., *Ar.* **239**, 593). — Liefert durch mehrstündiges Kochen mit wässerig-alkoholischer Natronlauge als Hauptproduct α-Isopropyl-γ-Oxychinolin, daneben in geringerer Menge eine isomere Verbindung $C_{12}H_{13}ON$ (s. u.) und Isobutyryl-o-Flavanilin.

Verbindung $C_{12}H_{13}ON = C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3).C(CH_3)_2\\ N \text{---} CO\end{matrix}$ (?). *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Isobutyryl-o-Aminoacetophenon (s. o.) mit wässerig-alkoholischer Natronlauge als Nebenproduct der Reaction neben α-Isopropyl-γ-Oxychinolin und Isobutyryl-o-Flavanilin (C., *Ar.* **239**, 593). — Nadeln aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 143—144°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Wird von heisser, verdünnter Salzsäure und heisser Natronlauge nur schwer aufgenommen. Wird durch $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung nicht gefärbt.

Carboxäthyl-o-Aminoacetophenon, o-Acetophenylurethan $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3.CO.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Zusammenbringen von 2 Mol.-Gew. o-Aminoacetophenon (S. 94) und 1 Mol.-Gew. Chlorkohlensäureester, gelöst in je 40 g Aether (C., *Ar.* **239**, 601). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Liefert bei mehrstündigem Kochen mit wässerig-alkoholischer Natronlauge α,γ-Dioxychinolin.

Aethoxalyl-o-Aminoacetophenon $C_{12}H_{13}O_4N = CH_3.CO.C_6H_4.NH.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei ½-stdg. Erhitzen gleicher Theile von Oxalsäurediäthylester und o-Aminoacetophenon (S. 94) auf 150—160° (C., *H.* **33**, 404; *B.* **34**, 2711). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 128°. Beim Kochen der wässerig-alkoholischen Lösung mit NaOH entsteht γ-Oxychinolin-α-Carbonsäure.

Malonyl-Bis-o-aminoacetophenon, Malonsäure-Bis-o-acetoanilid $C_{19}H_{18}O_4N_2 = CH_2[CO.NH.C_6H_4.CO.CH_3]_2$. *B.* Entsteht als Nebenproduct bei der Bildung des Malon-o-acetoanilidsäure-Aethylesters (s. u.) (C., *Ar.* **240**, 143). — Prismen (aus heissem Benzol). Schmelzp.: 159—160°. Geht beim Schmelzen oder mit siedender, alkoholischer Natronlauge in Oxy-Methylchinolincarbonsäure-Acetoanilid über.

Malon-o-acetoanilidsäure-Aethylester $C_{13}H_{15}O_4N = CH_3.CO.C_6H_4.NH.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch ½-stdg. Erhitzen von o-Aminoacetophenon (S. 94) (11 g) und Malonsäureester (6,5 g) auf 170—175° (C., *Ar.* **240**, 141). — Prismen (aus warmem Ligroïn). Schmelzp.: 55°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether, ziemlich schwer löslich in Ligroïn. Bei der Einwirkung von Natrium wird ein Wasserstoff ersetzt.

***Benzoyl-o-Aminoacetophenon** $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3.CO.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$ (*S. 124*). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 2 Mol.-Gew. o-Aminoacetophenon (S. 94) in Gegenwart von Aether oder durch Zusammenschmelzen von 1 Mol.-Gew. Benzoësäureanhydrid in geringem Ueberschuss mit 1 Mol.-Gew. o-Aminoacetophenon (C., *Ar.* **239**, 597). — Liefert durch mehrstündiges Kochen mit wässerig-alkoholischer Natronlauge in einer Ausbeute von 50% 4-Oxy-2-Phenylchinolin und als Nebenproduct Benzoyl-o-Flavanilin.

***Phenacetyl-o-Aminoacetophenon** $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3.CO.C_6H_4.NH.CO.CH_2.C_6H_5$ (*S. 124, Z. 15 v. u.*). *B.* Aus 5,2 g Phenylessigsäurechlorid und 9 g o-Aminoacetophenon (S. 94), gelöst in je 100 ccm Aether (C., *Ar.* **239**, 602). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 79—80°. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. Liefert bei 1-stdg. Kochen mit wässerig-alkoholischer Natronlauge glatt 2-Oxy-3-Phenyl-4-Methylchinolin.

Benzoylacetyl-o-Aminoacetophenon $C_{17}H_{15}O_3N = CH_3.CO.C_6H_4.NH.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ (Ketoform) bezw. $CH_3.CO.C_6H_4.NH.CO.CH{:}C(OH).C_6H_5$ (Enolform). a) **Enolform I.** *B.* Durch ½-stdg. Einwirkung von Benzoylessigester auf o-Aminoacetophenon (S. 94) bei 140—145° (C., *Ar.* **240**, 137). — Luftbeständige Nadeln (aus warmem Benzol). Schmelzp.: 74—75°. In heissem Benzol gelöst, krystallisirt die Verbindung beim Erkalten in gelblichen Nadeln vom Schmelzp.: 65° mit 1 Mol.-Gew. Krystallbenzol, welche beim Verwittern an der Luft in die Enolform II (s. u.) übergehen. Mit $FeCl_3$ in warmem Alkohol erfolgt violette Färbung. Geht in siedender, alkoholischer Lösung in die Ketoform (S. 96) über. Conc. Schwefelsäure oder siedende, alkoholische Natronlauge wandelt in Oxy-Benzoyl-Methylchinolin um.

b) **Enolform II.** *B.* Aus der Enolform I (s. o.) beim längeren Stehen mit Alkohol oder beim raschen Lösen in wenig heissem Alkohol oder beim Verwittern der Krystallbenzol enthaltenden Enolform I (Schmelzp.: 65°) an der Luft (C., *Ar.* **240**, 138). Röthliche Prismen. In warmem Aether weniger löslich als die Enolform I. Schmelzp.: 104°. Verhält sich gegen $FeCl_3$, conc. Schwefelsäure und alkoholische Natronlauge wie die Enolform I. Geht durch Lösen in heissem Benzol in die Enolform I über. Mit heissem Alkohol entsteht die Ketoform (S. 96).

c) Ketoform. *B.* Beim Kochen der Enolform I (S. 95) in alkoholischer Lösung (C., *Ar.* **240**, 138). — Sechsseitige Täfelchen. Schmelzp.: 176°. Geht beim Schmelzen oder bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure oder siedender, alkoholischer Natronlauge in Oxy-Benzoyl-Methylchinolin über.

o-Acetophenylaminoessigsäureäthylester $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3.CO.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus o-Aminoacetophenon (S. 94) und Bromessigester bei 150—160° (neben o-Flavanilin) (C., *B.* **32**, 3234). — Liefert beim Verseifen mit Natronlauge die freie Säure vom Schmelzp.: 225°. Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht Skatol. Beim Kochen der Toluollösung des Esters mit Natriumdraht bilden sich Skatol und Skatolcarbonsäure.

b) *m-Derivat $NH_2.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 124*). *B.* Durch Reduction von m-Nitroacetophenon (S. 94) mit Eisen und Essigsäure oder alkoholischem Schwefelammonium (Rupe, Braun, v. Zembrzuski, *B.* **34**, 3522). — Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Schmelzpunkt: 99,5° (R., B., v. Z.); 96,5° (Camps, *Ar.* **240**, 13). Schwerer flüchtig mit Dampf als die o-Verbindung (S. 94).

m-Dimethylaminoacetophenon $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Durch Kochen von 14 g m-Aminoacetophenon (s. o.) mit 36 g CH_3J und 35 g Soda in 350 ccm Wasser (R., B., v. Z., *B.* **34**, 3524). — Strahlig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 42—43°. Kp_{13}: 148°. — $C_{10}H_{13}ON.HJ$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Trimethyl-m-Acetophenylammoniumjodid $C_{11}H_{16}ONJ = CH_3.CO.C_6H_4.N(CH_3)_3.J$. *B.* Durch Erhitzen von m-Aminoacetophenon (s. o.) mit CH_3J in Methylalkohol auf 150° (R., B., v. Z., *B.* **34**, 3524). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 200—201°.

m-Acetaminoacetophenon $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3.CO.NH.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von in Eisessig gelöstem m-Aminoacetophenon (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (R., B., v. Z., *B.* **34**, 3523). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 128—129°.

c) *p-Derivat $NH_2.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 124—125*). *Darst.* Die Acetverbindung (s. u.) entsteht durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine Lösung von Acetanilid und Acetylbromid in CS_2; man verseift durch Kochen mit Salzsäure (Kunckell, *B.* **33**, 2641; D.R.P. 105199; *C.* **1900** I, 240). — Liefert mit Bromwasserstoffsäure bei 200—210° Anilin und Essigsäure (Koenigs, *J. pr.* [2] **61**, 26).

p-Pikrylaminoacetophenon $C_{14}H_{10}O_7N_4 = (NO_2)_3^{2,4,6}C_6H_2.NH.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid (Spl. Bd. II, S. 51) und p-Aminoacetophenon (s. o.) (Wedekind, *B.* **33**, 432). — Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 162—163°.

***p-Acetaminoacetophenon** $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3.CO.NH.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 125*). *B.* Aus Acetanilid, Acetylbromid (Hptw. Bd. I, S. 460) und Aluminiumchlorid in CS_2 (Kunckell, D.R.P. 105199; *C.* **1900** I, 240). — Geht durch Kochen mit Salzsäure in p-Aminoacetophenon (s. o.) über.

Glycylaminoacetophenon $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3.CO.C_6H_4.NH.CO.CH_2.NH_2$ vgl.: Voswinkel, D.R.P. 75915; *Frdl.* **III**, 921.

d) *1²-Aminoacetophenon, Phenacylamin $NH_2.CH_2.CO.C_6H_5$ (*S. 125, Z. 19 v. o.*). Giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam Acetophenon und NH_3 (Gabriel, Eschenbach, *B.* **30**, 1126). — Methylderivate: Rumpel, *C.* **1897** I, 494.

Methyl-Phenacylamin $C_9H_{11}ON = CH_3.NH.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Durch 24-stdg. Einwirkung einer conc. Lösung von 1²-Bromacetophenon (S. 92) in absolutem Alkohol auf 33%ige, alkoholische Methylaminlösung (Spl. Bd. I, S. 596) (neben Methyldiphenacylamin, S. 97) (R., *Ar.* **237**, 237). — Salze. $PtCl_4(C_9H_{11}ON.HCl)_2$. Schmelzp.: 200°. Ziemlich löslich in Wasser. — $AuCl_3.C_9H_{12}ONCl$. Schmelzp.: 134°. — $C_9H_{11}ON.HBr$. Durchsichtige Tafeln. Schmelzp.: 203°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dimethyl-Phenacylamin $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2N.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Als HBr-Salz durch 24-stdg. Einwirkung von Dimethylamin (Spl. Bd. I, S. 598) auf 1²-Bromacetophenon (S. 92) in kalter, alkoholischer Lösung; daneben entsteht Dimethyldiphenacylammoniumbromid (S. 97) (R., *Ar.* **237**, 235). — $PtCl_4(C_{10}H_{13}ON.HCl)_2$. Schmelzp.: 206° (unter Zersetzung). Ziemlich löslich in Wasser. — $AuCl_3.C_{10}H_{14}ONCl$. Schmelzp.: 158°. — $C_{10}H_{13}ON.HBr$. Krystalle. Schmelzp.: 184—186°. Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Wasser, sehr wenig in Aether.

Trimethyl-Phenacylammoniumhydroxyd $C_{11}H_{17}O_2N = (CH_3)_3N(OH).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Das Bromid entsteht durch Einwirkung von Trimethylamin (Spl. Bd. I, S. 599) auf Phenacylbromid (S. 92) in Alkohol (R., *Ar.* **237**, 222). — $C_{11}H_{16}ONCl$. Krystalle (aus Alkohol und Aether). Schmelzp.: 202°. Leichter löslich als das Bromid. — $HgCl_2.C_{11}H_{16}ONCl$. Nadeln. Schmelzp.: 205°. — $CuCl_2(C_{11}H_{16}ONCl)_2$. Schmelzp.: 200—201°. Gelbrothe Nadeln. — $PtCl_4(C_{11}H_{16}ONCl)_2$. Schmelzp.: 235—240°. Sehr wenig löslich in Wasser. — $AuCl_3.C_{11}H_{16}ONCl$. Schmelzp.: 180—181°. Unlöslich in Wasser. — Bromid (Phenylcoprin) $C_{11}H_{16}ONBr$. Prismen. Schmelzp.: 207°. Ziemlich löslich in Wasser und in Alkohol, sehr wenig in Aether. Zersetzt sich mit Natronlauge unter Bildung von $N(CH_3)_3$

und Benzoësäure. Durch Natriumamalgam wird Methylphenylcarbinol (Spl. Bd. II, S. 648) abgespalten. Physiologische Wirkung: H. MEYER, *Ar.* **236**, 339.

Dimethyl-Phenyl-Phenacylammoniumbromid $C_{16}H_{18}ONBr = (CH_3)_2(C_6H_5)(C_6H_5.CO.CH_2)N.Br$. *B.* Aus Dimethylanilin (Spl. Bd. II, S. 148) und Phenacylbromid (S. 92) (WEDEKIND, *B.* **35**, 775). — Krystalle (aus Alkohol-Aether). Sintert gegen 115°, schmilzt bei 125—128°. Sehr hygroskopisch.

p-Chlorphenyl-Phenacylamin, Phenacyl-p-Chloranilin, Acetophenon-p-Chloranilid $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_4Cl$. Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). Schmelzp.: 167° (KUNCKELL, *B.* **30**, 574). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform.

m-Bromphenyl-Phenacylamin $C_{14}H_{12}ONBr = C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_4Br$. Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). Schmelzp.: 137° (K.). Schwer löslich in Alkohol. — HCl. $C_{14}H_{12}ONBr$. Blättchen. Schmelzp.: 163°.

Phenacyl-p-Phenetidin $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus Phenacylbromid (S. 92) und p-Phenetidin (Spl. Bd. II, S. 397) (K., *B.* **30**, 576). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Methyl-Aethyl-p-Tolyl-Phenacylammoniumbromid $C_{18}H_{22}ONBr = (CH_3)(C_2H_5)(CH_3.C_6H_4)(C_6H_5.CO.CH_2)N.Br$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von Methyl-Aethyl-p-Toluidin mit Phenacylbromid (S. 92) (W., *B.* **35**, 776). — Nadeln (aus Alkohol-Aether). Schmelzpunkt: 116—117°.

Phenacyl-a-m-Xylidin $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenacylbromid (S. 92) und a-m-Xylidin (Spl. Bd. II, S. 310) (K., *B.* **30**, 575). — Gelbe, in Alkohol, Aether und $CHCl_3$ leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: 98°. — $C_{16}H_{17}ON.HCl$. Weisse Blätter aus Aether. Schmelzp.: 147°. Wird durch Wasser zerlegt.

Phenacylnaphtylamin $C_{18}H_{15}ON = C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_{10}H_7$. a) α-Derivat. Krystallbüschel. Schmelzp.: 125° (K., *B.* **30**, 575). Leicht löslich in Chloroform. — b) β-Derivat. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 150° (K.). Leicht löslich in Benzol.

Methyldiphenacylamin $C_{17}H_{17}O_2N = CH_3.N(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Als HBr-Salz (neben Methylphenacylamin, S. 96) aus $NH_2.CH_3$ und $CH_2Br.CO.C_6H_5$ (R., *Ar.* **237**, 237). — $(C_{17}H_{17}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{17}H_{17}O_2N.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 240°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{17}H_{17}O_2N.HBr$. Nadeln. Schmelzp.: 229—230°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol.

Dimethyldiphenacylammoniumhydroxyd $C_{18}H_{21}O_3N = (CH_3)_2N(OH)(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Das Bromid entsteht aus Dimethylamin und Phenacylbromid in Alkohol (neben Dimethylphenacylamin, S. 96) (R., *Ar.* **237**, 235). — $(C_{18}H_{20}O_2NCl)_2PtCl_4$. Schmelzpunkt: 201—202°. — $C_{18}H_{20}NCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 112—114° (R.). — $C_{18}H_{20}O_2NBr$. Nadeln. Schmelzp.: 156°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Phenacylphenacetin $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5.CO.CH_2.N(CO.CH_3).C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenacetins (Spl. Bd. II, S. 401) und Phenacylbromid (S. 92) (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **25**, 628). — Schmelzp.: 87°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Ungiftig.

Formylphenacylanthranilsäure $CO_2H.C_6H_4.N(CHO).CH_2.CO.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1254.*

***Phenacylphtalimid** $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4<{CO \atop CO}>N.CH_2.CO.C_6H_5$ (*S. 128*). Wird von siedender Natriummethylatlösung in 4-Oxy-3-Benzoylisocarbostyril (Spl. zu Bd. IV, S. 375) umgelagert (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 2633).

Diaminoacetophenon $C_8H_{10}ON_2 = (NH_2)_2C_6H_3.CO.CH_3$. a) 2,5-Derivat. **2-Amino-5-Dimethylaminoacetophenon** $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2N.C_6H_3(NH_2).CO.CH_3$. *B.* Durch Reduction von 2-Nitro-5-Dimethylaminoacetophenon (S. 98) mit $SnCl_2$ + HCl (RUPE, BRAUN, v. ZEMBRZUSKI, *B.* **34**, 3525). — Gelbes Oel. Kp_{52-53}: 220°. Verharzt an der Luft. — $C_{10}H_{14}ON_2.2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Ligroïn und Wasser, schwer in Aether. — $C_{10}H_{14}ON_2.2HCl.SnCl_2$. Gelbbraune Blätter (aus verdünnter Salzsäure). — $C_{10}H_{14}ON_2.2HCl.PtCl_4$. Braune Blättchen.

2-Acetamino-5-Dimethylaminoacetophenon $C_{12}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_3(NH.CO.CH_3).CO.CH_3$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 146—148° (R., B., v. Z., *B.* **34**, 3526).

b) 3,5-Derivat. *B.* Aus der Dinitroverbindung (S. 94) durch Zinn und warme Salzsäure von 25% (BEREND, HEYMANN, *J. pr.* [2] **65**, 293). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Prismen aus Aether. Schmelzp.: 133—134°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Aether. Bräunt sich in feuchtem Zustand an der Luft.

1²-Chlor-4-Aminoacetophenon $C_8H_8ONCl = NH_2.C_6H_4.CO.CH_2Cl$. *B.* Das Acetylderivat (S. 98) entsteht durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine CS_2-Lösung von Chloracetylchlorid (Spl. Bd. I, S. 168) und Acetanilid; man verseift mittels Salzsäure (KUNCKELL, *B.* **33**, 2645; D.R.P. 105199; *C.* **1900** I, 240). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 147°.

Acetylderivat $C_{10}H_{10}O_2NCl = C_2H_3O.NH.C_6H_4.CO.CH_2Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 212°. Giebt mit Permanganat Acetaminobenzoësäure (K.).

4-Chlor-1²-Anilinoacetophenon $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl.CO.CH_2.NH.C_6H_5$. *B.* Eine alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1²-Bromacetophenon (S. 93) und 2 Mol.-Gew. Anilin wird ³/₄ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt (Collet, *Bl.* [3] **21**, 65). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 187—188°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform.

4-Brom-1²-Anilinoacetophenon $C_{14}H_{12}ONBr = C_6H_4Br.CO.CH_2.NH.C_6H_5$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 119—120°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform (Collet, *Bl.* [3] **21**, 66).

2-Nitro-5-Dimethylaminoacetophenon $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_3(NO_2).CO.CH_3$. *B.* Durch Eintragen einer Lösung von 6 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser zu einer Lösung von 18 g schwefelsaurem m-Dimethylaminoacetophenon (S. 96) in 26 g Schwefelsäure und 160 ccm Wasser und Zutropfen einer Lösung von 4 g Kaliumpermanganat in 80 ccm Wasser (Rupe, Braun, v. Zembrzuski, *B.* **34**, 3525). — Gelbe Nadeln mit stahlblauem Reflex (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

Nitrophenacyl-p-Chloranilin $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl = C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.NH.C_6H_4Cl$. a) m-Nitroderivat. *B.* Aus 1²-Brom-m-Nitroacetophenon (S. 94) und p-Chloranilin (Kunckell, *B.* **30**, 574). — Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 197°. Leicht löslich in Chloroform.

b) p(?)-Nitroderivat. *B.* Beim Auflösen von Phenacyl-p-Chloranilin (S. 97) in Salpetersäure (D: 1,41) (K.). — Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 181°.

m-Nitrophenacyl-a-m-Xylidin $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 1²-Brom-m-Nitroacetophenon (S. 94) und a-m-Xylidin (K., *B.* **30**, 575). — Ziegelrothe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

m-Nitrophenacyl-β-Naphtylamin $C_{18}O_{14}O_3N_2 = C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.NH.C_{10}H_7$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform (K., *B.* **30**, 575).

o-Hydroxylaminoacetophenon $C_8H_9O_2N = HO.NH.C_6H_4.CO.CH_3$(?). *B.* Aus o-Nitroacetophenon (S. 93) durch Reduction mit Zinn + 5⁰/₀iger Salzsäure oder mit Zinkstaub + Wasser in Gegenwart von Salmiak (Camps, *B.* **32**, 3232). — Oel. Kp_{16}: 127—128°. Unlöslich in verdünnter Salzsäure. Beim Erhitzen unter Luftzutritt entsteht viel Indigo.

*Schwefel-, Selen- und Tellur-haltige Derivate des Acetophenons (*S. 128 bis 130*), *s. ferner Hptw. Bd. III, S. 139 u. Spl. Bd. III, S. 110—111.*

***Thioacetophenon** $C_8H_8S = C_6H_5.CS.CH_3$ (*S. 129*). *B.* Entsteht neben anderen Körpern beim Erhitzen von Zimmtsäureäthylester mit Schwefel auf 255° (Baumann, Fromm, *B.* **30**, 116).

Diäthylmercaptol des Acetophenons $C_{12}H_{18}S_2 = CH_3.C(S.C_2H_5)_2.C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon und 2 Mol.-Gew. Aethylmercaptan beim Einleiten von Salzsäuregas (Posner, *B.* **33**, 3166). — Farbloses Oel.

***Disulfon des Acetophenon-Diäthylmercaptols, 1-Phenyl-1,1-Diäthylsulfonäthan** $C_{12}H_{18}O_4S_2 = CH_3.C(SO_2.C_2H_5)_2.C_6H_5$ (*S. 129, Z. 12 v. u.*). *B.* Aus dem Mercaptol (s. o.) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung (P., *B.* **33**, 3166). — Monokline Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 119—120°.

2-Methyl-2-Phenyl-Tetramethylen-1,3-Disulfon $C_{11}H_{14}O_4S_2 =$ $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.SO_2}{CH_2.SO_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5}$. *B.* Durch Oxydation des aus Trimethylenmercaptan und Acetophenon mittels HCl-Gas entstehenden öligen Mercaptols mit $KMnO_4$ und Schwefelsäure (Autenrieth, Wolff, *B.* **32**, 1386). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 260°.

Cyclo-o-xylylen-1,3-Dithio-2-Methylphenylmethylen $C_{16}H_{16}S_2 =$ $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.S}{CH_2.S}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_3}$. *B.* Durch kurzes Einleiten von HCl-Gas in ein äquimolekulares Gemisch von o-Xylylensulfhydrat und Acetophenon (A., Hennings, *B.* **35**, 1395). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Cyclo-o-xylylen-2-Methylphenylmethylen-1,3-Disulfon $C_{16}H_{16}O_4S_2 =$ $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.SO_2}{CH_2.SO_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_3}$. *B.* Durch Oxydation von in wenig Benzol gelöstem Cyclo-o-xylylen-1,3-Dithio-2-Methylphenylmethylen (s. o.) unter Eiskühlung mit $KMnO_4$ und

etwas Schwefelsäure (A., H., *B.* **35**, 1396). — Blättchen (aus Aceton + Wasser). Schmelzpunkt: 202°. Schwer löslich.

*Ammoniakderivate des Acetophenons (*S. 130*). **p-Aethoxyphenylimid des Acetophenons, Acetophenon-p-Phenetidid** $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)(C_6H_5)C:N.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus Acetophenon und p-Phenetidin (VALENTINER, SCHWARZ, D.R.P. 87897; *Frdl.* **IV**, 1186; D.R.P. 98840; *C.* **1898** II, 1189). — Citronengelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 88°. Kp_{72}: 210—212°. Leicht löslich in Aether und Eisessig.

Benzylimid des Acetophenons $C_{15}H_{15}N = C_6H_5.C(:N.CH_2.C_6H_5).CH_3$. *B.* Beim längeren Kochen von Benzylamin mit Acetophenon (HANTZSCH, v. HORNBOSTEL, *B.* **30**, 3006). — Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 43—44°.

Harnstoff-Benzaldehyd-Derivat des Acetophenons *siehe Dibenzoacetophenontetraureïd, Hptw. Bd. III, S. 127, Z. 12 v. u.*

Imid des Diphenacylbenzylamins *siehe Aminodiphenacylbenzylamin, Hptw. Bd. III, S. 127, Z. 30 v. u.*

Acetophenonbrenzkatechinkohlensäurehydrazon $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4(OH).O.CO.NH.N:C(CH_3).C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Dibrenzkatechinkohlensäurehydrazid und Bismethylphenylazimethylen (s. u.) aus Acetophenon und Brenzkatechinkohlensäurehydrazid bei Gegenwart von Eisessig; ohne Bildung von Nebenproducten bei Einwirkung von $ZnCl_2$ auf ein Gemisch von Brenzkatechinkohlensäurehydrazid und Acetophenon (EINHORN, ESCALES, *A.* **317**, 192). — Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 190—191°. Löslich in Alkalilauge. Spaltet beim Kochen mit conc. Salzsäure Acetophenon ab.

Acetophenonresorcinkohlensäurehydrazon $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4(OH).O.CO.NH.N:C(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetophenon und Resorcinkohlensäurehydrazid in der sechsfachen Menge Eisessig bei Wasserbadtemperatur (E., E., *A.* **317**, 198). — Weisse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°.

Acetophenonhydrochinonkohlensäurehydrazon $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4(OH).O.CO.NH.N:C(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetophenon und Hydrochinonkohlensäurehydrazid in der sechsfachen Menge Eisessig bei Wasserbadwärme (E., E., *A.* **317**, 203). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120—121°.

Acetophenonsemicarbazon $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3$. *B.* Aus Acetophenon (1 Mol.-Gew.), Semicarbazidchlorhydrat ($1^1/_2$ Mol.-Gew.) und Natriumacetat ($1^1/_2$ Mol.-Gew.) in wässerig-alkoholischer Lösung (STOBBE, *A.* **308**, 123). — Blättchen (aus 90%igem Alkohol). Schmelzp.: 195—198°. (ST.); 198—200° (unter Zersetzung) (BORSCHE, *B.* **34**, 4301). Liefert bei 1-stdg. Erhitzen auf 240° Methylphenylketazin (s. u.) und Hydrazodicarbonamid. Beim Aufkochen mit Anilin entsteht Acetophenonphenylcarbaminsäurehydrazon (s. u.).

Acetophenon-Phenylsemicarbazon, Acetophenon-Phenylcarbamidsäurehydrazon $C_{15}H_{15}ON_3 = (CH_3)(C_6H_5)C:N.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Aufkochen von 3 g Acetophenonsemicarbazon (s. o.) mit 12 g Anilin (B., *B.* **34**, 4301). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187—188°.

Acetophenon-o-Tolylcarbamidsäurehydrazon $C_{16}H_{17}ON_3 = (CH_3)(C_6H_5).C:N.NH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von Acetophenonsemicarbazon (s. o.) mit o-Toluidin (B., *B.* **34**, 4301). — Nadeln (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 211—212°.

Acetophenonthiosemicarbazon $C_9H_{11}N_3S = (C_6H_5)(CH_3)C:N.NH.CS.NH_2$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von Acetophenon und Thiosemicarbazid in wässeriger, alkoholischer Lösung (NEUBERG, NEIMANN, *B.* **35**, 2052). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 108°. $Ag.C_9H_{10}N_3S$. Schwer lösliches Pulver.

Acetophenonsemioxamazon $C_{10}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5.C(:N.NH.CO.CO.NH_2).CH_3$. *B.* Aus Acetophenon und Semioxamazid (KERP, UNGER, *B.* **30**, 592). — Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 214°. Unlöslich in heissem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

Diacetophenon-p-Urazin $C_{18}H_{16}O_2N_4 = (C_6H_5)(CH_3)C:N_2:C_2O_2:N_2:C(CH_3)(C_6H_5)$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Urazin (Spl. Bd. I, S. 831) und 2 Mol.-Gew. Acetophenon bei 200° bis 205° (PURGOTTI, VIGANÒ, *G.* **31** II, 560). — Gelbe, monokline (TACCONI) Krystalle. Schmelzp.: 124°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

***Bismethylphenylazimethylen, Methylphenylketazin** $C_{16}H_{16}N_2 = (C_6H_5)(CH_3)C:N.N:C(C_6H_5)(CH_3)$ (*S. 130, Z. 21 v. u.*). *B.* Neben Hydrazodicarbonamid durch 1-stdg. Erhitzen von Acetophenonsemicarbazon (s. o.) auf 240° (BORSCHE, *B.* **34**, 4301).

*Hydroxylaminderivate des Acetophenons (*S. 130—132*). **Hydroxylaminoacetophenon** $HO.NH.C_6H_4.CO.CH_3$ *s. S. 98.*

*Methylphenylketoxim, Acetophenonoxim $C_8H_9ON = C_6H_5.C(:N.OH).CH_3$ (*S. 130—131*). Alkylirung: DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **71**, 579; **79**, 637. Bei der elektolytischen Reduction entsteht α-Phenyl-Aethylamin (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* **35**, 1515).

Verbindung mit Kupferchlorür $(C_8H_9ON)_2CuCl$. *B.* Aus den Componenten in Toluollösung (COMSTOCK, *Am.* **19**, 491). — Farblose Tafeln.

Verbindung mit Chloral, Chloralacetophenonoxim $C_{10}H_{10}O_2NCl_3 = C_6H_5.C(CH_3):NO.CH(OH).CCl_3$. *B.* Aus Chloral und Acetophenonoxim in Benzol in der Kälte (JENSEN, *C.* **1897** I, 300; D.R.P. 87932; *Frdl.* **IV**, 1330). — Prismen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 81°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Petroleumäther, unlöslich in Wasser, löslich in fetten Oelen. Wird durch Säuren und Alkalien in die Bestandtheile zerlegt.

O-Methyläther $C_9H_{11}ON = C_6H_5(CH_3).C:N.O.CH_3$. *B.* Aus Acetophenoxim durch Methyljodid und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung neben der entsprechenden Isoverbindung (s. u.) (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **79**, 637). — Oel. Kp: 214—216° (unter leichter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

N-Methyläther, Acetophenonisooximmethyläther $C_9H_{11}ON = C_6H_5(CH_3).C\overset{}{\underset{O}{\diagdown\diagup}}N.CH_3$. *B.* Entsteht als Natriumjodidverbindung $C_9H_{11}ON.NaJ$ (Nadeln), als Nebenproduct bei der Bildung des O-Methyläthers (s. o.) (D., G., *Soc.* **79**, 638). — Bei der Hydrolyse entsteht Acetophenon und β-Methylhydroxylamin, bei der Reduction Methylamin.

***O-Aethyläther** $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5(CH_3).C:N.O.C_2H_5$ (*S. 131, Z. 10 v. o.*). *B.* Aus Acetophenonoxim, Aethyljodid und Natriummethylat [neben dem N-Aethyläther (s. u.)] (D., G., *Soc.* **79**, 638). — Kp_{760}: 220—225° unter schwacher Zersetzung. Kp_{20}: 130—135°.

N-Aethyläther $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5(CH_3).C\underset{O}{\diagdown\diagup}N.C_2H_5$. — Natriumjodidverbindung $C_{10}H_{13}ON.NaJ$. Krystalle (D., G., *Soc.* **79**, 638). Wird durch Salzsäure leicht gespalten in Acetophenon und β-Aethylhydroxylamin. Bei der Reduction entsteht Aethylamin.

1²-Chloracetophenonoxim, syn-Phenylchlormethylketoxim $C_8H_8ONCl = \begin{matrix} CH_2Cl.C.C_6H_5 \\ \ddot{} \\ N.OH \end{matrix}$. *B.* Man lässt 1 Mol.-Gew. 1²-Chloracetophenon (S. 91) und 3 Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin in wässerig-methylalkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen (KORTEN, SCHOLL, *B.* **34**, 1903). — Schmelzp.: 88,5—89°. Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Bei der „BECKMANN'schen Umlagerung" entsteht Chloracetanilid. Durch Einwirkung von Ammoniak in Wasser oder Aether entsteht das Trioxim des Triphenacylamins (S. 102).

Acetylderivat $C_{10}H_{10}O_2NCl = CH_2Cl.C(:N.O.C_2H_3O).C_6H_5$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 67—68° (K., SCH., *B.* **34**, 1904).

Carbanilsäurederivat $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl = CH_2Cl.C(C_6H_5):N.O.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 118—120° (K., SCH., *B.* **34**, 1904).

4-Chloracetophenonoxim $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl.C(:NOH).CH_3$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 95°. Löslich in Alkohol (COLLET, *Bl.* [3] **21**, 69). Liefert beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure p-Chloracetanilid.

1²,4-Dichloracetophenonoxim, Chlormethyl-p-Chlorphenylketoxim $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_4Cl.C(:N.OH).CH_2Cl$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 100,5—101°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroïn und CS_2 (C., *Bl.* [3] **27**, 540). Durch conc. Schwefelsäure entsteht Chloracet p-Chloranilid.

1²-Bromacetophenonoxim C_8H_8ONBr. a) Syn-Phenylbrommethylketoxim $\begin{matrix} CH_2Br.C.C_6H_5 \\ \ddot{} \\ N.OH \end{matrix}$. *B.* Aus 1²-Bromacetophenon (S. 92) und salzsaurem Hydroxylamin in wässerig-methylalkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (KORTEN, SCHOLL, *B.* **34**, 1907). — Würfelförmige Krystalle aus CS_2, Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 89,5°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn. Bei der „BECKMANN'schen Umlagerung" entsteht Bromacetanilid.

Acetylderivat $C_{10}H_{10}O_2NBr = CH_2Br.C(:N.O.C_2H_3O).C_6H_5$. Schmelzp.: 74—75° (K., SCH.).

Carbanilsäurederivat $C_{15}H_{13}O_2N_2Br = CH_2Br\,C(C_6H_5):N.O.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 120—121° (KORTEN, SCHOLL, *B.* **34**, 1908).

b) Anti-Phenylbrommethylketoxim $\begin{matrix} CH_2Br.C.C_6H_5 \\ \ddot{} \\ HO.N \end{matrix}$. *B.* Bildet sich in geringer Menge (neben Phenylglyoxim, Hptw. Bd. III, S. 131) bei der alkalischen Oximirung von

1^2-Bromacetophenon (S. 92) (K., Sch.). — Nadelförmige Krystalle. Schmelzp.: 96,5—97°. Schwerer löslich als die syn-Verbindung.

4-Bromacetophenonoxim $C_8H_8ONBr = C_6H_4Br.C(:NOH).CH_3$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 128—128,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (Collet, *Bl.* [3] **21**, 67). Durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entsteht p-Bromacetanilid.

1^2,4-Dibromacetophenonoxim $C_8H_7ONBr_2 = C_6H_4Br.C(:N.OH).CH_2Br$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 115° (C., *Bl.* [3] **27**, 541).

1^2,1^2,4-Tribromacetophenonoxim $C_8H_6ONBr_3 = C_6H_4Br.C(:N.OH).CHBr_2$. Krystalle. Schmelzp.: 111—112° (C., *Bl.* [3] **27**, 542). Leicht löslich in Alkohol und CS_2.

1^2-Chlor-4-Bromacetophenonoxim $C_8H_7ONClBr = C_6H_4Br.C(:N.OH).CH_2Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 115° (C., *Bl.* [3] **27**, 541).

4-Chlor-1^2-Bromacetophenonoxim $C_8H_7ONClBr = C_6H_4Cl.C(:N.OH).CH_2Br$. Nadeln. Schmelzp.: 106,5° (C., *Bl.* [3] **27**, 541). Löslich in heissem Ligroïn und CS_2.

4-Chlor-1^2,1^2-Dibromacetophenonoxim $C_8H_6ONClBr_2 = C_6H_4Cl.C(:N.OH).CHBr_2$. Krystalle. Schmilzt unscharf bei 102—108° (C., *Bl.* [3] **27**, 541). Leicht löslich in Alkohol, weniger in CS_2.

4-Chlorphenylglyoxim $C_8H_7O_2N_2Cl = C_6H_4Cl.C(:N.OH).CH(:N.OH)$. *B.* Aus 4-Chlor-$1^2$-Bromacetophenon oder 4-Chlor-1^2,1^2-Dibromacetophenon (S. 93) durch Erhitzen mit Hydroxylamin (Collet, *Bl.* [3] **27**, 542). — Farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 198—199°. Leicht löslich in CH_3OH, Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

4-Bromphenylglyoxim $C_8H_7O_2N_2Br = C_6H_4Br.C(:N.OH).CH(:N.OH)$. *B.* Aus 1^2,4-Dibrom- oder 1^2,1^2,4-Tribrom-Acetophenon (S. 92) durch Erhitzen mit Hydroxylamin (C., *Bl.* [3] **27**, 543). — Farbloses Krystallpulver. Schmelzp.: 171—172°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, schwer in kaltem Benzol.

2-Nitroacetophenonoxim $C_8H_8O_3N_2 = CH_3.C(:N.OH).C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus o-Nitroäthylbenzol, Isoamylnitrit und Natriumäthylat (Höchster Farbw., D.R.P. 109663; *C.* **1900** II, 458). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 115°.

Syn-m-Nitrophenyl-Brommethylketoxim $C_8H_7O_3N_2Br = CH_2Br.C(:N.OH).C_6H_4.NO_2$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 126,5—127° (Korten, Scholl, *B.* **34**, 1909). Bei der „Beckmann'schen Umlagerung" entsteht Bromacet-m-Nitranilid.

Acetylderivat $C_{10}H_9O_4N_2Br = CH_2Br.C(:N.O.C_2H_3O).C_6H_4.NO_2$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 64—65° (K., Sch., *B.* **34**, 1910).

Carbanilsäurederivat $C_{15}H_{12}O_4N_3Br = CH_2Br.C(C_6H_4.NO_2):N.O.CO.NH.C_6H_5$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 145—146° (K., Sch., *B.* **34**, 1910).

***Aminoacetophenonoxim** $C_8H_{10}ON_2$ (*S. 132*). a) *o-Aminoderivat $NH_2.C_6H_4.C(:N.OH).CH_3$ (*S. 132*). *B.* Aus Iz-1,3-Acetylmethylisindazol (Hptw. Bd. IV, S. 870) und verdünnter Natronlauge (Auwers, *B.* **29**, 1263).

c) m-Aminoderivat $NH_2.C_6H_4.C(:N.OH).CH_3$. **Oxim des m-Dimethylaminoacetophenons** (vgl. S. 96) $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.C(:N.OH).CH_3$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 78—79° (Rupe, Braun, v. Zembrzuski, *B.* **34**, 3524).

Oxim des m-Acetaminoacetophenons (vgl. S. 96) $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.C(:N.OH).CH_3$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 192—194° (R., B., v. Z., *B* **34**, 3523).

d) 1^2-Aminoacetophenonoxim $C_6H_5.C(:N.OH).CH_2.NH_2$. *B.* Aus 1^2-Aminoacetophenon (S. 96), salzsaurem Hydroxylamin und Kalilauge (Gabriel, Eschenbach, *B.* **30**, 1127). — Schwach bräunliche oder röthlichgelbe, flache Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 140°.

Oxim des Trimethylphenacylammoniumchlorids (vgl. S. 96, Z. 7 v. u.) $C_{11}H_{17}ON_2Cl + H_2O = (CH_3)_3N(Cl).CH_2.C(:N.OH).C_6H_5 + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 186°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether. Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht $N(CH_3)_3$ und α Phenyläthylamin. HCl, H_2SO_4 oder Benzoylchlorid spalten $NH_2.OH$ ab. Mit PCl_5, in $POCl_3$ gelöst, entsteht eine isomere Verbindung (s. u.). Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid bewirkt keine Veränderung. — $(C_{11}H_{17}ON_2Cl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 199—201°. — $C_{11}H_{17}ON_2Cl.AuCl_3$. Schmelzp.: 147° bis 148° (Rumpel, *Ar.* **237**, 228).

Verbindung $C_{11}H_{17}ON_2Cl$ [$= (CH_3)_3NCl.CH_2.CO.NH.C_6H_5$?]. *B.* Durch Behandlung des Trimethylphenacylammoniumchlorid-Oxims (s. o.) mit PCl_5, gelöst in $POCl_3$ (R., *Ar.* **237**, 232). — Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure entsteht Anilin. — $(C_{11}H_{17}ON_2Cl)_2PtCl_4$. — $C_{11}H_{17}ON_2Cl.AuCl_3$. Schmelzp.: 174—175°.

Oxim des Trimethylphenacylammoniumbromids (vgl. S. 96, Z. 3 v. u.) $C_{11}H_{17}ON_2Br = (CH_3)_3N(Br).CH_2.C(:N.OH).C_6H_5$. Farblose Krystalle. Schmelzp.: ca. 157—163°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (R., *Ar.* **237**, 227).

Trioxim des Triphenacylamins $C_{24}H_{24}O_3N_4$ = $[C_6H_5.C(:N.OH).CH_2]_3N$. *B.* Aus 1²-Chlor- oder 1²-Bromacetophenonoxim (S. 100) und Ammoniak (Korten, Scholl, *B.* **34**, 1904). — Schmelzp.: 222° (Zersetzung). Löslich in Eisessig, Nitrobenzol und Natronlauge, sonst unlöslich. Bei der Einwirkung von Salzsäure entsteht ein farbloses Chlorhydrat $C_{24}H_{26}O_4N_2Cl_2$ und ein gelbes Chlorhydrat $C_{24}H_{21}O_2N_2Cl$ (s. u.).

Verbindung $C_{24}H_{26}O_4N_2Cl_2$ = $C_{24}H_{22}O_3N_2.2HCl.H_2O$. *B.* Beim Erwärmen des Triphenacylamin-Trioxims (s. o.) mit conc. Salzsäure in Alkohol, neben der gelben Verbindung $C_{24}H_{21}O_2N_2Cl$ (s. u.) (K., Sch., *B.* **34**, 1906). — Weisse Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 242°. Die aus diesem Chlorhydrat frei gemachte Base krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzp.: 92°.

Verbindung $C_{24}H_{21}O_2N_2Cl$ = $C_{24}H_{20}O_2N_2.HCl$. *B.* S. oben die Verbindung $C_{24}H_{26}O_4N_2Cl_2$ (K., Sch.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 208° (Zersetzung). Leicht löslich, ausser in Aether und Ligroïn. Die aus der Verbindung in Freiheit gesetzte Base bildet gelbrothe Krystalle vom Schmelzp.: 191° und zeigt in alkoholischer Lösung gelbrothe Fluorescenz.

***Oxyacetophenon** $C_8H_8O_2$ (*S. 132—135*). a) *Benzoylcarbinol, 1²-Oxyacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.OH$ (*S. 132—133*).

S. 132, Z. 18 v. u. muss die Structurformel lauten: $\begin{matrix} CH_2 - O.C(C_6H_5).O.CH_3 \\ CH_3.O.C(C_6H_5).O.CH_2 \end{matrix}$.

***Phenyläther, Phenoxyacetophenon** $C_{14}H_{12}O_2$ = $C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_5$ (*S. 132*). *B.* Aus Phenoxyessigsäure-Chlorid (Spl. Bd. II, S. 362) und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (Vandevelde, *C.* **1899** II, 91). — Kp: 255—257°.

***Oxim** $C_{14}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5.C(:N.OH).CH_2.O.C_6H_5$ (*S. 132*). Giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam α-Phenyl-Aethylamin (Spl. Bd. II, S. 306) und Phenol (Gabriel, Eschenbach, *B.* **30**, 1126).

Verbindung $C_{16}H_{12}O_2$. *B.* Durch Erwärmen von Benzoylcarbinol-Phenyläther (s. o.) mit Natrium in Xylol (v. Kostanecki, Tambor, *B.* **35**, 1680). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure eine aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp.: 118° krystallisirende Verbindung.

p-Aminophenyläther des 1²-Oxyacetophenons, p-Aminophenol-Phenacyläther $C_{14}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_4.NH_2$. *B.* Man verseift den p-Acetaminophenol-Phenacyläther (s. u.) mit Salzsäure (Vignolo, *R. A. L.* [5] **6** I, 72). — Harte Krystallaggregate aus Benzol. Schmelzp.: 95°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Petroleumäther und CS_2, sehr leicht in Alkohol, Benzol. Reducirt alkoholische Silbernitratlösung in der Wärme unter Spiegelbildung, reducirt auch Fehling'sche Lösung. — $C_{14}H_{13}O_2N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 201°. Giebt mit $FeCl_3$ intensive Violettfärbung. Löst sich in conc. Salpetersäure azurblau, auf Zusatz von conc. Schwefelsäure rubinroth. — $C_{14}H_{13}O_2N.HNO_3$. — Sulfate: $(C_{14}H_{13}O_2N)_2H_2SO_4 + H_2O$ (Schmelzp.: oberhalb 210°). — $C_{14}H_{13}O_2N.H_2SO_4 + H_2O$ (Schmelzp.: 188°). — Pikrat $C_{14}H_{13}O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 177°.

Diphenacyläther des Bis-p-Oxyphenylpiperazins $C_{32}H_{30}O_4N_2$ = $C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_4.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>N.C_6H_4.O.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aethylenbromid und p-Aminophenol-Phenacyläther (s. o.) werden in Gegenwart von Natriumacetat am Rückflusskühler im Oelbade auf höchstens 145° erhitzt (V., *R. A. L.* [5] **6** I, 123). — Weisses Krystallpulver. Schmelzp.: 175°. Fast unlöslich in Wasser, Aether, CS_2, Essigester und Aceton, schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Aethylenbromid.

p-Acetaminophenol-Phenacyläther (Hypnoacetin) $C_{16}H_{15}O_3N$ = $C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* 1²-Bromacetophenon (S. 92) und die Kaliumverbindung des p-Acetylaminophenols (Spl. Bd. II, S. 401) werden in alkoholischer Lösung 2—3 Stunden unter Rückfluss gekocht (V., *R. A. L.* [5] **6** I, 71). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: ca. 160°. Schwer löslich in Chloroform, CS_2 und Benzol, leicht in Essigäther, fast unlöslich in Wasser und Aether. Löst sich bei 23,3° in 353,8 Thln. Alkohol von 85°.

Phenacyläther des p-Oxyphenylharnstoffs $C_{15}H_{14}O_3N_2$ = $C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_4.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorhydrat des p-Aminophenol-Phenacyläthers (s. o.) und cyansaurem Kalium (V., *R. A. L.* [5] **6** I, 124). — Lichtempfindliche Nadeln aus Wasser oder Alkohol. Schmelzp.: 160° (unter Zersetzung). Geschmacklos. Schwer löslich in Wasser und Aether in der Kälte, leicht in siedendem Alkohol und siedendem Wasser. Wirkt antithermisch, analgisch und hypnotisch.

p-Benzaminophenolphenacyläther $C_{21}H_{17}O_3N$ = $C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Benzoyliren des Aminophenol-Phenacyläthers (s. o.) (V., *R. A. L.* [5] **6** I, 76). — Schmelzp.: 166°.

Vanillinderivat des p-Aminophenol-Phenacyläthers (vgl. S. 102) $C_{22}H_{19}O_4N = C_6H_3(OH)^4(O.CH_3)^3(CH:N.C_6H_4.O.CH_2.CO.C_6H_5)^1$. Schmelzp.: 69—70° (ZIMMER & Co., D.R.P. 101684; *C.* **1899** I, 1174).

Vanillinäthylcarbonatderivat des p-Aminophenol-Phenacyläthers (vgl. S. 102) $C_{25}H_{23}O_6N = C_6H_3(O.CO_2.C_2H_5)(O.CH_3)(CH:N.C_6H_4.O.CH_2.CO.C_6H_5)$. Schmelzp.: 107° bis 108° (Z. & Co., D.R.P. 101684; *C.* **1899** I, 1174).

Kresol-Phenacyläther $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_4.CH_3$. a) m-Kresoläther. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 84° (KUNCKELL, *B.* **30**, 577). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

b) p-Kresoläther. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 68° (K.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

***Acetat des 1²-Oxyacetophenons** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5.CO.CH_2.O.C_2H_3O$ (*S. 133, Z. 28 v. o.*). *B.* Durch Einwirkung von Kaliumacetat auf 1²-Jodacetophenon (S. 93) (COLLET, *C. r.* **128**, 313).

3,5-Dioxybenzoat $C_{15}H_{12}O_5 = C_6H_5.CO.CH_2.O.CO.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Kochen von 3,5-dioxybenzoësaurem Natrium (Hptw. Bd. II, S. 1747) mit 1²-Chloracetophenon (S. 91) in Alkohol (FRITSCH, D.R.P. 73700; *Frdl.* **III**, 970). — Schmelzp.: 206°.

Phenacyläthervanillinsäure $C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_3(O.CH_3).CO_2H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1744, Z. 7 v. o.*

p-Phenetidinderivat des Vanillin-Phenacyläthers (vgl. Hptw. Bd. III, S. 133, Z. 26 v. u.) $C_{24}H_{23}O_4N = C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_3(O.CH_3).CH:N.C_6H_4.O.C_2H_5$. Schmelzp.: 91° bis 92° (Z. & Co., D.R.P. 101684; *C.* **1899** I, 1175).

Diphenacyläther des Vanillyliden-p-Aminophenols $C_{30}H_{25}O_5N = C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_3(O.CH_3)CH:N.C_6H_4.O.CH_2.CO.C_6H_5$. Schmelzp.: 114—115° (Z. & Co., D.R.P. 101684; *C.* **1899** I, 1174).

4-Amino-1²-Oxyacetophenon $C_8H_9O_2N = NH_2.C_6H_4.CO.CH_2.OH$. *B.* Aus dem O,N-Diacetylderivat (s. u.) durch Kochen mit Sodalösung (KUNCKELL, *B.* **33**, 2646). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 165°. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Säuren. — $C_8H_9O_2N.HCl$. Schmelzp.: über 250°.

N-Acetylderivat $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3.CO.NH.C_6H_4.CO.CH_2.OH$. *B.* Durch Verseifen des O,N-Diacetylderivats (s. u.) mittels Sodalösung in gelinder Wärme (K., *B.* **33**, 2646). — Blättchen. Schmelzp.: 176—177°.

O-Acetylderivat $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3.CO.O.CH_2.CO.C_6H_4.NH_2$. *B.* Man kocht p-Aminochloracetophenon und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung (K., *B.* **33**, 2646). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 135°.

O,N-Diacetylderivat $C_{12}H_{13}O_4N = CH_3.CO.NH.C_6H_4.CO.CH_2.O.CO.CH_3$. *B.* Man kocht 4-Acetamino-1²-Chloracetophenon (S. 98, Z. 1 v. o.) und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler (K., *B.* **33**, 2645). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 162°.

N-Acetyl-O-Benzoylderivat $C_{17}H_{15}O_4N = CH_3.CO.NH.C_6H_4.CO.CH_2.O.CO.C_6H_5$. *B.* Man kocht 4-Acetamino-1² Chloracetophenon (S. 98, Z. 1 v. o.) und Kaliumbenzoat in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler (K., *B.* **33**, 2645). — Nadeln. Schmelzp.: 200—201°.

b) *o-Oxyacetophenon, o-Acetylphenol $OH.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 133*). *V.* Im flüchtigen Oel aus dem Holz von Chione glabra (DUNSTAN, HENRY, *Soc.* **75**, 68). — *B.* Aus o-Aminoacetophenon (S. 94) durch Diazotiren und Verkochen (D., H.). Beim Eindampfen von Flavon (Spl. zu Bd. III, S. 737) mit 30%iger Kalilauge, neben Acetophenon, Benzoësäure und Salicylsäure (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 1761). Beim Kochen von Flavon mit alkoholischer Kalilauge, neben Benzoësäure (F., v. K., *B.* **31**, 1762). Bei der Spaltung von Phenacylidenflaven (Spl. zu Bd. III, S. 737) mit Natriumalkoholat (F., v. K., *B.* **31**, 715). — *Darst.* Durch Kochen von diazotirtem o-Aminoacetophenon mit Wasser (FRIEDLÄNDER, NEUDÖRFER, *B.* **30**, 1080). — Aromatisch fäcal riechendes Oel. D^{15}_4: 0,850. Kp_{34}: 160—165° (D., H.). Giebt mit Alkalien krystallisirte Salze, die an der Luft das Oel wieder abscheiden. Giebt mit Brom ein krystallisirtes Substitutionsproduct (Schmelzp.: 95—108°), dessen Zusammensetzung zwischen $C_8H_7O_2Br$ und $C_8H_6O_2Br_2$ liegt. Bei der Kalischmelze entstehen Salicylsäure und Phenol (D., H.).

***Acetat** $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3.CO.O.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 133*). *Darst.* Durch Erhitzen von o-Oxyacetophenon mit Essigsäureanhydrid auf 150° oder durch kurzes Kochen unter Zusatz von Natriumacetat (F., N., *B.* **30**, 1080). — Sechsseitige Tafeln aus Alkohol.

Oxim des o-Oxyacetophenons $C_8H_9O_2N = OH.C_6H_4.C(:N.OH).CH_3$. Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 112° (DUNSTAN, HENRY, *Soc.* **75**, 69).

5-Chlor-2-Oxyacetophenon $C_8H_7O_2Cl = (HO)^2C_6H_3Cl^5(CO.CH_3)^1$. *B.* Aus p-Chlorphenol und Acetylchlorid in Gegenwart von sublimirtem $FeCl_3$ (NENCKI, STÖBER, *B.* **30**, 1771). — Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 55° (N., S.); 57° (CLAUS, D.R.P.

96659; *C.* **1898** II, 158). Schwer löslich in heissem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ kirschroth gefärbt.

1²,5-Dichlor-2-Methoxyacetophenon $C_9H_8O_2Cl_2 = CH_3.O.C_6H_3Cl.CO.CH_2Cl$. *B.* Aus p-Chloranisol und Chloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (Kunckell, Johannssen, *B.* **31**, 170). — Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Der Dampf reizt heftig zu Thränen.

1²-Brom-2-Acetoxyacetophenon $C_{10}H_9O_3Br = CH_3.CO.O.C_6H_4.CO.CH_2Br$. *B.* Bei Einwirkung von Brom auf o-Oxyacetophenon-Acetat (S. 103) in CS_2-Lösung (Friedländer, Neudörfer, *B.* **30**, 1080). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 67°. Leicht löslich. Riecht stechend. Giebt beim Kochen mit Kreide und Wasser Ketocumaran (Spl. zu Bd. III, S. 733). Condensirt sich, in Gegenwart von Alkali, mit Aldehyden zu Flavonderivaten.

5-Brom-2-Oxyacetophenon $C_8H_7O_2Br = HO.C_6H_3Br.CO.CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2-Bromflavon (Spl. zu Bd. III, S. 737) mit Natriumalkoholatlösung (v. K., Ludwig, *B.* **31**, 2953). Durch Erhitzen von p-Bromphenetol mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid (C., D.R.P. 96659; *C.* **1898** II, 158). Bei der Spaltung von 2-Bromphenacylidenflaven (Spl. zu Bd. III, S. 737) durch Kochen mit Natriumalkoholat (F., v. K., *B.* **31**, 717). — Nadeln. Schmelzp.: 61–62° (F., v. K.); 62° (Cl.). Die alkoholische Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ violett. — Natriumsalz. Gelbe Blättchen. Schwer löslich.

1²-Chlor-5 (oder 6)-Brom-2 (oder 3)-Methoxyacetophenon $C_9H_8O_2ClBr = ClCH_2.CO.C_6H_3Br.O.CH_3$. *B.* Aus p-Bromanisol und Chloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (K., J., *B.* **30**, 1716; **31**, 171). — Nadeln. Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Alkohol.

4-Dimethylamino-2-Oxyacetophenon $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N.C_6H_3(OH).CO.CH_3$. *B.* Bildet sich in geringer Menge, neben viel Bis-Dimethylaminodihydromethylcumaron, beim Schmelzen von 4-Dimethylamino-β-Methylcumarin (Spl. Bd. II, S. 964) mit Aetzalkalien (v. Pechmann, Schaal, *B.* **32**, 3691). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 120°. Löslich in Säuren und Alkalien. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung schwarzviolett.

5-Amino-2-Oxyacetophenon $C_8H_9O_2N = OH.C_6H_3(NH_2).CO.CH_3$. *B.* Bei eintägiger Elektrolyse von 10 g m-Nitroacetophenon (S. 94), gelöst in 150 g Vitriolöl (Gattermann, *B.* **29**, 3034). Durch 15 Minuten langes Kochen des 5-Acetamino-2-Oxyacetophenons (s. u.) mit conc. Salzsäure (Kunckell, *B.* **34**, 125). — Gelbgrüne Nadeln. Schmelzp.: 105° (K.). Goldgelbe Blätter aus Wasser. Schmelzp.: 110° (G.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $C_8H_9O_2N.HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 155° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser.

5-Amino-2-Aethoxyacetophenon $C_{10}H_{13}O_2N = (NH_2)(C_2H_5.O)C_6H_3.CO.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des 5-Acetamino-2-Aethoxyacetophenons (s. u.) mit Salzsäure (K., *B.* **34**, 127). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 60°. Löslich in Alkohol. — $C_{10}H_{13}O_2N.HCl$. Schuppen. Schmelzp.: 215°. Färbt sich am Licht bald röthlich.

5-Acetamino-2-Oxyacetophenon $C_{10}H_{11}O_3N = (CH_3.CO.NH)(HO)C_6H_3.CO.CH_3$. *B.* Durch Eintragen von 30 g $AlCl_3$ in eine stark belichtete Lösung von 10 g Phenacetin in CS_2 (K., *B.* **34**, 124). — Gelbe, würfelförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Alkohol und Aetzalkalien, schwer in Aether und Chloroform, unlöslich in verdünnten Säuren. — $Na.C_{10}H_{10}O_3N$. Citronengelbe Blättchen. Schmelzp.: 225° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

5-Acetamino-2-Aethoxyacetophenon $C_{12}H_{15}O_3N = (CH_3.CO.NH)(C_2H_5.O)C_6H_3.CO.CH_3$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes des 5-Acetamino-2-Oxyacetophenons (s. o.) mit C_2H_5J (K., *B.* **34**, 126). — Nadeln. Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in Alkohol.

5-Acetamino-2-Oxyacetophenonoxim $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3.CO.NH)(HO)C_6H_3.C(:N.OH).CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 160° (K., *B.* **34**, 126).

1²-Chlor-5-Amino-2-Oxyacetophenon $C_8H_8O_2NCl = (NH_2)(HO)C_6H_3.CO.CH_2Cl$. *B.* Durch Kochen des N-Acetylderivats (s. u.) mit Salzsäure (K., *B.* **34**, 128). — Gelblichgrüne Nadeln. Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Säuren. Zersetzt sich an der Luft sehr bald. Die alkalischen Lösungen färben sich bald intensiv roth.

N-Acetylderivat $C_{10}H_{10}O_3NCl = (CH_3.CO.NH)(HO)C_6H_3.CO.CH_2Cl$. *B.* Durch Eintragen von $AlCl_3$ zu einer Lösung von 10 g Phenacetin und 20 g Chloracetylchlorid in CS_2 (K., *B.* **34**, 128). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Leicht löslich in Alkohol und Alkalien, schwer in Aether, unlöslich in Säuren; in Alkalien mit intensiv rother Farbe löslich. Essigsäure fällt aus diesen Lösungen die Verbindung $C_{20}H_{14}O_6N_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{20}H_{14}O_6N_2 = CH_3.CO.NH.C_6H_3{<}{}^{O}_{CO}{>}C:C{<}{}^{O}_{CO}{>}C_6H_3.NH.CO.CH_3$ (?). *B.* Durch Einwirkung von Alkalien auf 1²-Chlor-5-Acetamino-2-Oxyacetophenon (s. o.) (K., *B.* **34**, 129). — Rother Niederschlag. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in verdünnten Säuren.

3- oder 4-Nitro-5-Acetamino-2-Oxyacetophenon $C_{10}H_{10}O_5N_2$ = $(CH_3.CO.NH)(HO)(NO_2)C_6H_2.CO.CH_3$. *B.* Durch Eintropfen conc. Salpetersäure in eine stark gekühlte Eisessiglösung des 5-Acetamino-2-Oxyacetophenons (S. 104) (K., *B.* **34**, 126). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol.

x-Nitro-5-Acetamino-2-Aethoxyacetophenon $C_{12}H_{14}O_5N_2$ = $(CH_3.CO.NH)(C_2H_5O)(NO_2)C_6H_2.CO.CH_3$. *B.* Durch Zutropfen von conc. Salpetersäure zu einer essigsauren Lösung des 5-Acetamino-2-Aethoxyacetophenons (S. 104) (K., B. **34**, 127). — Schmelzpunkt: 125°.

c) *m-Oxyacetophenon $HO.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 134*). Schmelzp.: 95° (Rupe, v. Majewski, *B.* **33**, 3407). Leicht löslich in heissem Wasser.

*Methyläther $C_9H_{10}O_2$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 134*). Kp_{12}: 128—129° (R., v. M., *B.* **33**, 3407).

Aethyläther $C_{10}H_{12}O_2$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Durch Kochen mit m-Oxyacetophenon mit C_2H_5J und Kali in Alkohol (v. Kostanecki, Tambor, *B.* **34**, 1691). — Oel. Kp: 255°.

d) *p-Oxyacetophenon $HO.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 134—135*). *B.* Durch Spaltung von Apiin oder Apigenin mit starkem Alkali (neben Phloroglucin) (Vongerichten, *A.* **318**, 131; A. G. Perkin, *Soc.* **71**, 810). Beim Kochen von Vitexin mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge (P., *Soc.* **73**, 1024). Durch Eintragen von sublimirtem Eisenchlorid in das mit CS_2 verdünnte Gemisch von Phenol und Acetylchlorid, Waschen des Reactionsproducts mit Wasser und Destillation im Dampfstrome (Nencki, Stöber, *B.* **30**, 1769). Bei der Hydrolyse von Piceïn (Tanret, *Bl.* [3] **11**, 948; vgl. Charon, Zamanos, *C. r.* **133**, 741). — *Darst.* Man leitet HBr-Gas in ein warmes Gemisch von Acetylanisol (s. u.) und Wasser, unterbricht aber die Operation, sobald höchstens die Hälfte des Acetylanisols verseift ist, um eine Verharzung des Reactionsproducts zu verhindern (Ch., Z., *C. r.* **133**, 742). — Schmelzp.: 108°. Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **32**, 42. 1 Thl. löst sich in 100 Thln. Wasser bei 22° und in 14 Thln. bei 100° (T.). Giebt mit $FeCl_3$ in wässeriger Lösung eine schwach violette (*nicht braune*) Färbung (P., *Soc.* **71**, 810). — Das Oxim schmilzt bei 143° (Ch., Z.), das Semicarbazon bei 197—198° (P.), 199° (Ch., Z.). — $K.C_8H_7O_2$ (T.). — $Ba(C_8H_7O_2)_2$.

*Methyläther, p-Methoxyacetophenon, p-Acetylanisol $C_9H_{10}O_2$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 134*). *B.* Bei der Oxydation von p Methoxyhydratropasäure (Bougault, *C. r.* **132**, 782). Beim Erhitzen von p-Methoxyphenylpropiolsäure mit Wasser auf 130° (Reychler, *Bl.* [3] **17**, 514). — *Darst.* Aus Acetylchlorid, Anisol, $AlCl_3$ und CS_2; die Ausbeute ist quantitativ, wenn man das Acetylchlorid dem $AlCl_3$-CS_2-Gemisch zusetzt (Ch., Z., *C. r.* **133**, 742). — Schmelzp.: 38,5° (R.). Kp_{26}: 152—154°. Kp_{760}: 256°. Beim Kochen mit Phosphorsäure entsteht Anisol (Klages, Lickroth, *B.* **32**, 1559). Giebt mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung oxydirt, p-Methoxyphenylglyoxylsäure (B.). — Verbindung mit Phosphorsäure $C_9H_{10}O_2 + H_3PO_4$. Schmelzp.: 86° (K., L.).

*Dianisyldinitrosacyl, Dianisoylglyoximsuperoxyd $C_{18}H_{14}O_6N_2$ = $\begin{matrix} CH_3.O.C_6H_4.CO.C:N.O \\ CH_3.O.C_6H_4.CO.C:N.O \end{matrix}$ (*S. 134*). {Beim Erwärmen mit Anilin entsteht Anissäureanilid und} bei 185° schmelzendes p-Anisoylphenyltriazoxol (Hptw. Bd. IV, S. 1120).

*Aethyläther, p-Acetylphenetol $C_{10}H_{12}O_2$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 134*). *B.* Man bedeckt 100 g $AlCl_3$ mit CS_2 und setzt tropfenweise ein Gemenge von 50 g Phenetol und 50 g Acetylchlorid in solchem Tempo hinzu, dass die Reaction nicht zu heftig wird (Böseken, *Bl.* [3] **19**, 350). — Schmelzp.: 39° (B., *R.* **16**, 314). — Verbindung mit Phosphorsäure $C_{10}H_{12}O_2 + H_3PO_4$. Krystalle. Schmelzp.: 81° (Klages, Lickroth, *B.* **32**, 1559).

Acetylderivat, p-Acetoxyacetophenon $C_{10}H_{10}O_3$ = $CH_3.CO.O.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Man versetzt 3 Mol.-Gew. Phenylacetat mit 1 Mol.-Gew. $AlCl_3$ unter Abkühlen, evacuirt den Apparat und fügt tropfenweise 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid hinzu (Verley, *Bl.* [3] **19**, 140). — Krystalle. Schmelzp.: 54°. Kp_{22}: 160°.

Benzoylderivat $C_{15}H_{12}O_3$ = $C_6H_5.CO.O.C_6H_4.CO.CH_3$. Krystalle. Schmelzp.: 132° (Tanret, *Bl.* [3] **11**, 949; Charon, Zamanos, *C. r.* **133**, 741).

1²-Chlor-4-Oxyacetophenon $C_8H_7O_2Cl$ = $HO.C_6H_4.CO.CH_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen von (10 g) Anisol mit (12 g) Chloracetylchlorid und (30 g) $AlCl_3$ auf dem Wasserbade (Kunckell, Johannssen, *B.* **31**, 170). — Röthlichweisse Blättchen (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Alkohol.

Methyläther $C_9H_9O_2Cl$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.CH_2Cl$. *B.* Aus Anisol (15 g), Chloracetylchlorid (22,5 g) und $AlCl_3$ (22,5 g) in CS_2 (K., J., *B.* **30**, 1715). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 102°. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht p-Anissäure.

Bromäthyläther $C_{10}H_{10}O_2ClBr = CH_2Br.CH_2.O.C_6H_4.CO.CH_2Cl$. *B.* Beim Zufügen von $AlCl_3$ zur Lösung von ω-Bromäthylphenoläther und Chloracetylchlorid in CS_2 (K., J., *B.* **31**, 171). — Gelblich-weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 104°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Aceton.

Aethylenäther $C_{18}H_{16}O_4Cl_2 = (ClCH_2.CO.C_6H_4.O.CH_2—)_2$. *B.* Aus Glykoldiphenyläther und Chloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (K., J., *B.* **31**, 171). — Flocken aus Alkohol. Schmelzp.: 160—165°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol.

Chloracetat $C_{10}H_8O_3Cl_2 = CH_2Cl.CO.O.C_6H_4.CO.CH_2Cl$. *B.* Aus 50 g Phenol, 120 g Chloracetylchlorid und 100 g $AlCl_3$ in CS_2-Lösung (K., J., *B.* **30**, 1715). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in $CHCl_3$. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ p-Oxybenzoësäure.

3-Chlor-4-Oxyacetophenon $C_8H_7O_2Cl = C_6H_3Cl(OH).CO.CH_3$. *B.* Aus o-Chlorphenol und Acetylchlorid in Gegenwart von sublimirtem $FeCl_3$ (NENCKI, STÖBER, *B.* **30**, 1771). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96°. Giebt mit $FeCl_3$ in wässeriger Lösung keine Färbung.

$1^2,1^2$-Dichlor-4-Methoxyacetophenon $C_9H_8O_2Cl_2 = CH_3.O.C_6H_4.CO.CHCl_2$. *B.* Aus Anisol und Dichloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, JOHANNSSEN, *B.* **31**, 171). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 75—76°.

$1^2,1^2$-Dichlor-4-Aethoxyacetophenon $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.CO.CHCl_2$. Röthliche Blättchen. Schmelzp.: 73°. Leicht löslich in Alkohol (K., J., *B.* **31**, 172).

1^2-Brom-4-Methoxyacetophenon $C_9H_9O_2Br = CH_3.O.C_6H_4.CO.CH_2Br$. *B.* Beim Zufügen von $AlCl_3$ (5 g) zur Lösung von Anisol (5 g) und Bromacetylbromid (10 g) in CS_2 (ca. 45 g) (K., SCHEVEN, *B.* **31**, 173). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 73°.

1^2-Brom-4-Aethoxyacetophenon $C_{10}H_{11}O_2Br = C_2H_5.O.C_6H_4.CO.CH_2Br$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 59—60°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwerer in Alkohol (K., SCH., *B.* **31**, 173).

x,x-Dibrom-4-Oxyacetophenon $C_8H_6O_2Br_2$. *B.* Beim Zusatz von Bromwasser zur wässerigen Lösung von p-Oxyacetophenon (NENCKI, STÖBER, *B.* **30**, 1770). — Nadeln.

Trinitro-p-Oxyacetophenon $C_8H_5O_8N_3 = (OH)C_6H(NO_2)_3.CO.CH_3$. *B.* Man erhitzt p-Oxyacetophenon mit Salpetersäure (D: 1,3) zum Kochen (N., ST., *B.* **30**, 1770). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in heissem Wasser.

1^2-p-Phenetidino-4-Methoxyacetophenon, p-Methoxyphenacyl-p-Phenetidin $C_{17}H_{19}O_3N = CH_3.O.C_6H_4.CO.CH_2.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 1 Mol.-Gew. 1^2-Chlor-4-Oxyacetophenon-Methyläther (S. 105) mit 2 Mol.-Gew. Phenetidin (K., J., *B.* **31**, 170). — Hellgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in $CHCl_3$, etwas schwerer in Alkohol und Aether.

p-Methoxyphenacyl-Nitrophenetidin $C_{17}H_{18}O_5N_2 = CH_3.O.C_6H_4.CO.CH_2.NH.C_6H_3(NO_2).O.C_2H_5$. *B.* Beim Zufügen conc. Salpetersäure zu p-Methoxyphenacyl-p-Phenetidin (s. o.), in Aether gelöst (K., J., *B.* **31**, 170). — Rothe Blättchen. Schmelzp.: 171°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

***Dioxyacetophenon** $C_8H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3.CO.CH_3$ (*S. 135—138*). 1) *2,4-Dioxyacetophenon, Resacetophenon (*S. 135—137*). Giebt durch kurzes Sieden mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat ein Diacetylderivat (s. u.) (BRÜLL, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 297).

S. 135, Z. 6 v. o. statt: „Resorcin direkt“ lies: „Resorcindiacetat“.

***4-Methyläther, Päonol** $C_9H_{10}O_3 = (CH_3.O)^4(HO)^2C_6H_3(CO.CH_3)^1$ (*S. 135*). Liefert durch Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat neben Isodehydrodiacetylpäonol $C_{13}H_{12}O_4$ (= α-Aceto-β-Methylumbelliferonmethyläther?, gelbliche Nadeln vom Schmelzp.: 130°, welche beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge einen cumarinartigen Körper $C_{11}H_{10}O_3$ vom Schmelzp.: 159° liefern) das 3-Methoxy-α-Aceto-β-Methylchromon („Dehydrodiacetylpäonol“, vgl. unten) (NAGAI, TAHARA, *B.* **25**, 1284, 1292; vgl.: v. KOSTANECKI, ROZYCKI, *B.* **34**, 102).

***Päonolacetat** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_3(O.CO.CH_3)(O.CH_3).CO.CH_3$ (*S. 135*). *Darst.* Durch einmaliges Aufkochen von Päonol (s. o.) mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid und 1 Thl. Natriumacetat (BRÜLL, FRIEDLÄNDER, *B.* **33**, 300).

Resacetophenondiacetat $C_{12}H_{12}O_5 = C_6H_3(O.C_2H_3O)_2.CO.CH_3$. *B.* Bei 0,5 Minuten langem Erhitzen von 1 Thl. Resacetophenon mit 1 Thl. Natriumacetat und 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf 165° (F., RÜDT, *B.* **29**, 1754; B., F., *B.* **30**, 298). — Nadeln. Schmelzpunkt: 38°. Leicht löslich in wässerigem Alkohol. Beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Brom (und Eisessig) entsteht die Verbindung $C_6H_3(C_2H_3O_2)_2.CO.CH_2Br$, die bei längerem Kochen mit Soda Oxyketocumaran $C_8H_6O_3$ (Spl. zu Bd. III, S. 733) liefert.

Die im Hptw. Bd. III, S. 135, Z. 11 v. u. als **Dehydrodiacetylpäonol** *aufgeführte Verbindung* $C_{13}H_{12}O_4$ *ist als* **3-Methoxy-α-Aceto-β-Methylchromon**

$CH_3.O$ — O — C.CH_3 ‖ C.CO.CH_3 — CO *erkannt* (v. Kostanecki, Rozycki, *B.* **34**, 102; vgl. auch v. K., Lloyd, *B.* **34**, 2936 Anm.). *B.* Durch Methylirung von 3-Oxy-α-Aceto-β-Methylchromon (vgl. unten) (v. K., R.).

Die im Hptw. Bd. III, S. 136, Z. 1 v. o. als **Dehydroacetylresacetophenon** *aufgeführte Verbindung $C_{10}H_8O_3$ ist als* **3-Oxy-β-Methylchromon** HO — O — C.CH_3 ‖ CH — CO *erkannt* (v. K., R., *B.* **34**, 102) *und hier zu streichen.* Vgl. Spl. zu Bd. III, S. 737.

Die im Hptw. Bd. III, S. 136, Z. 8 v. o. als **Dehydrodiacetylresacetophenon** *aufgeführte Verbindung $C_{12}H_{10}O_4$ ist als* **3-Oxy-α-Aceto-β-Methylchromon** OH — O — C.CH_3 ‖ C.CO.CH_3 — CO *erkannt* (v. K., R., *B.* **34**, 106). Breite Nadeln mit $1 H_2O$ aus Alkohol. Schmelzp.: 182—184°. Durch Kochen mit Sodalösung entsteht 3-Oxy-β-Methylchromon (Spl. zu Bd. III, S. 737).

Die im Hptw. Bd. III, S. 136, Z. 12 v. o. als **Acetyl-Dehydrodiacetylresacetophenon** *aufgeführte Verbindung $C_{14}H_{12}O_5$ ist als* **3-Acetoxy-α(?)-Aceto-β-Methylchromon** $CH_3.CO.O$ — O — C.CH_3 ‖ C.CO.CH_3 — CO *erkannt* (v. K., R., *B.* **34**, 105).

Die im Hptw. Bd. III, S. 136, Z. 16 v. o. als **Hydroxyacetylpäonol** *aufgeführte Verbindung $C_{11}H_{12}O_4$ ist als* **2-Oxy-4-methoxybenzoylaceton** $(CH_3.O)^4(HO)^2C_6H_3(CO.CH_2.CO.CH_3)^1$ *erkannt* (vgl. v. K., Ll., *B.* **34**, 2942).

Die im Hptw. Bd. III, S. 136, Z. 24 v. u. als **Dehydroacetylpäonol** *aufgeführte Verbindung $C_{11}H_{10}O_3$ ist als* **3-Methoxy-β-Methylchromon** $CH_3.O$ — O — C.CH_3 ‖ CH — CO *erkannt* (v. K., R., *B.* **34**, 102) *und hier zu streichen.* Vgl. Spl. zu Bd. III, S. 737.

Dichlorresacetophenon $C_8H_6O_3Cl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine salzsaure Lösung von Resacetophenon (Segalle, *M.* **17**, 315). — Schmelzp.: 195—196°.

Exo-Brompäonolacetat $C_{11}H_{11}O_4Br = C_6H_3(O.CH_3)(O.CO.CH_3).CO.CH_2Br$. *B.* Durch Bromiren von Päonolacetat (S. 106) in CS_2-Lösung im Sonnenlicht neben anderen Bromderivaten (Brüll, Friedländer, *B.* **30**, 301). — Schmelzp.: 86—87°. Wird in alkoholischer Lösung von $FeCl_3$ nicht gefärbt.

Eso-Brompäonol $C_9H_9O_3Br = OH.C_6H_2Br(O.CH_3).CO.CH_3$. *B.* Beim Bromiren von Päonolacetat (S. 106), gelöst in CS_2 (B., F., *B.* **30**, 301). — Nadeln aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 171°. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett.

Exo-eso-Dibrompäonol $C_9H_8O_3Br_2 = OH.C_6H_2Br(O.CH_3).CO.CH_2Br$. *B.* Neben anderen Verbindungen aus Eso-Brompäonol (s. o.) durch weitere Bromirung in Eisessiglösung (B., F., *B.* **30**, 301). — Schmelzp.: 178—180°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Dibromresacetophenondiäthyläther $C_{12}H_{14}O_3Br_2$. a) α-Derivat. *B.* Durch Alkyliren von Dibromresacetophenon (Hptw. Bd. III, S. 136) (Segalle, *M.* **17**, 319). — Krystalle aus Essigsäure. Schmelzp.: 51—52°.

b) β-Derivat $(C_2H_5.O)_2C_8H_4OBr_2$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen in CS_2 von Resacetophenondiäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135) und 4 Mol.-Gew. Brom (S.). — Quadratische Krystalle aus CS_2. Schmelzp.: 124°. Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 127—129°.

Tribromresacetophenon $C_8H_5O_3Br_3$. *B.* Beim Eintragen von überschüssigem Brom in eine Eisessiglösung von Resacetophenon (S., *M.* **17**, 322). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 112—113°.

Diäthyläther $C_{12}H_{13}O_3Br_3 = (C_2H_5.O)_2.C_8H_3OBr_3$. *B.* Aus Resacetophenondiäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135), gelöst in Eisessig, + Brom (S.). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 132—133°.

Jodresacetophenon $C_8H_7O_3J$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von $KJO_3 + 5KJ$ in eine Eisessiglösung von Resacetophenon (S., *M.* **17**, 324). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 158—159°.

***Acetfluoresceïn** $C_{24}H_{18}O_5$ (*S. 137, Z. 17 v. o.*). Die Verbindung ist möglicherweise identisch mit Tetraresorcin (Hptw. Bd. II, S. 917, *Z.* 12 v. u.). Vgl.: HESSE, *A.* **289**, 70.

c) *2,5-Dioxyacetophenon, Chinacetophenon (*S. 137*). *B.* Aus Benzochinon (Hptw. Bd. III, S. 327) und Acetaldehyd im Sonnenlicht, neben Chinhydron (Hptw. Bd. III, S. 344) (KLINGER, KOLVENBACH, *B.* **31**, 1214). — Sublimirt in grüngelben Nadeln. Schwer löslich in Benzol und Aether; in Alkalien mit gelber Farbe löslich. Die mit etwas Benzochinon versetzte ätherische Lösung hinterlässt auf Filtrirpapier beim Verdunsten einen tiefrothen Fleck.

5-Monoäthyläther $C_{10}H_{12}O_3 = (C_2H_5.O)^5C_6H_3(OH)^2.(CO.CH_3)^1$. *B.* Aus Chinacetophenon (10 g), C_2H_5Br (10 g) und KOH (4 g) in Alkohol (v. KOSTANECKI, LEVY, TAMBOR, *B.* **32**, 328). — Hellgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 57°. Liefert mit Benzaldehyd in alkoholischer Natronlauge 2-Aethoxyflavanon.

Diäthyläther $C_{12}H_{16}O_3 = (C_2H_5.O)_2{}^{2,5}C_6H_3(CO.CH_3)^1$. *B.* Aus Chinacetophenon (10 g), Aethylbromid (16 g) und KOH (8 g) in Alkohol (v. K., L., T., *B.* **32**, 328). — Trikline (FOCK) Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 42°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf.

Monoacetat $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3.CO.C_6H_3(OH)(O.CO.CH_3)$. *B.* Durch Kochen von Chinacetophenon mit Essigsäureanhydrid (KLINGER, KOLVENBACH, *B.* **31**, 1216). — Gelbliche Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in heissem Wasser; in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe unter Verseifung löslich.

Diacetat $C_{12}H_{12}O_5 = CH_3.CO.C_6H_3(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Chinacetophenon mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid (KL., K., *B.* **31**, 1216). — Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 68°. Wird von NaOH leicht verseift.

Dibenzoat $C_{22}H_{16}O_5 = CH_3.CO.C_6H_3(O.CO.C_6H_5)_2$. Prismen aus Alkohol-Benzol. Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in Benzol, Aether und Alkohol (KL., K., *B.* **31**, 1216). — Das Phenylhydrazon bildet strohgelbe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp.: 148°.

d) *3,4-Dioxyacetophenon, Acetobrenzkatechin (*S. 137—138*). *B.* Beim Erhitzen von Luteolin (Hptw. Bd. III, S. 584) mit starker Kalilauge (PERKIN, HORSFALL, *Soc.* **77**, 1322).

***Dimethyläther, Acetoveratron** $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3.O)_2C_6H_3.CO.CH_3$ (*S. 138*). *B.* Aus 3,4-Dimethoxyhydratropaaldehyd oder 3,4-Dimethoxyhydratropasäure durch Oxydation mit CrO_3 (BOUGAULT, *A. ch.* [7] **25**, 566). — *Darst.* Durch Zutropfen von 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid zu einem Gemenge von 1 Mol.-Gew. Veratrol mit 1 Mol.-Gew. $AlCl_3$ und mässiges Erwärmen zum Schluss (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 1021). — Schmelzp.: 49—50°. Kp_{10}: 205°. Wird durch $KMnO_4$ in alkalischer Lösung zu 3,4-Dimethoxyphenylglyoxylsäure oxydirt (BOUG.).

***Methylenäther, Acetopiperon** $C_9H_8O_3 = CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CO.CH_3$ (*S. 138*). *B.* Durch Uebergiessen von noch feuchtem Methylen-3,4-dioxyphenylacetylen-Silber mit wenig Alkohol, Zufügen von Salzsäure in geringem Ueberschuss und kurzes Erwärmen (FEUERSTEIN, HEIMANN, *B.* **34**, 1471). Aus Methylen-3,4 dioxyhydratropaaldehyd durch Oxydation mit CrO_3 (BOUG., *A. ch.* [7] **25**, 557). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 87—88° (F., H.; BOUG.). Sehr leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol, schwer in Wasser. Riecht angenehm. Verbindet sich nicht mit Bisulfit. Wird durch $KMnO_4$ in alkalischer Lösung zu Methylen-3,4-dioxyphenylglyoxylsäure oxydirt.

***Chloraceto-Brenzkatechin** $C_8H_7O_3Cl = (HO)_2C_6H_3.CO.CH_2Cl$ (*S. 138*). *B.* {.... (DZERZGOWSKI, ...}; v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 71312; *Frdl.* **III**, 858).

Dichloraceto-Brenzkatechin $C_8H_6O_3Cl_2 = (HO)_2C_6H_3.CO.CHCl_2$. *B.* Durch Erwärmen von 15 g Dichloressigsäure mit 10 g Brenzkatechin und 15 g $ZnCl_2$ auf 150° bis zum Aufhören der Gasentwickelung (BRUHNS, *B.* **34**, 92). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Alkalien unter Braunfärbung zersetzt. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung grün, auf Zusatz von

Soda roth. Färbt Thonerdebeizen hellgelb, Eisenbeizen graugrün. Mit Phenylhydrazin entsteht 3,4-Dioxyphenylglyoxalbisphenylosazon, mit Semicarbazid 3,4-Dioxyphenylglyoxal-Disemicarbazon (S. 81).

*Bromaceto-Brenzkatechin $C_8H_7O_3Br = (HO)_2C_6H_3.CO.CH_2Br$ (*S. 138*). *B.* {.... (DZERZGOWSKI, *Ж.* **25**, 159}; v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 71312; *Frdl.* **III**, 858). — Schmelzpunkt: 170°.

*Anilinoaceto-Brenzkatechin $C_{14}H_{13}O_3N = (HO)_2C_6H_3.CO.CH_2.NH.C_6H_5$ (*S. 138, Z. 36 v. u.*). Schmelzp.: 160° (v. H. Nachf., D.R.P. 71312; *Frdl.* **III**, 858).

*Dimethylphenyldioxyphenacylammoniumchlorid $C_{16}H_{18}O_3NCl = (CH_3)_2(C_6H_5)N[CH_2.CO.C_6H_3(OH)_2]Cl$ (*S. 138, Z. 27 v. u.*). Schmelzp.: 182° (v. H. Nachf., D.R.P. 71312; *Frdl.* **III**, 858).

p-Aethoxyanilinoaceto-Brenzkatechin $C_{16}H_{17}O_4N = (HO)_2C_6H_3.CO.CH_2.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetobrenzkatechin (S. 109) und Phenetidin in alkoholischer Lösung (v. H. Nachf., D.R.P. 71312; *Frdl.* **III**, 858). — Schmelzp.: 105°.

Semicarbazidoaceto-Brenzkatechin $C_9H_{11}O_4N_3 = (HO)_2C_6H_3.CO.CH_2.NH.NH.CO.NH_2$. *B.* Durch 8-tägiges Stehenlassen einer mit Semicarbazid versetzten alkoholischen Lösung des Chloracetobrenzkatechins (S. 109) (BRUHNS, *B.* **34**, 100). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkoholen, unlöslich in Aether und Benzol.

*Trioxyacetophenon $C_8H_8O_4$ (*S. 138—140*). 1) ***Gallacetophenon*** $(HO)_3.C_6H_2.CO.CH_3$ (*S. 138—139*), ***2,3,4-Trioxyacetophenon.*** Zur Constitution vgl.: BRUHNS, *B.* **34**, 97. Condensation mit Nitrobenzaldehyden: RUPE, LEONTJEFF, *C.* **1898** II, 1043. Färbt auf Thonerde- oder Zinn-Beizen grünstichig gelb, auf Chrombeize braungelb und auf Eisenbeize schwarz (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 50238; *Frdl.* **II**, 484).

*Triacetat $C_{14}H_{14}O_7 = (CH_3.CO.O)_3C_6H_2.CO.CH_3$ (*S. 139*). *Darst.* Man kocht ½ Minute 1 Thl. Gallacetophenon, gelöst in der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid, mit 1 Thl. wasserfreiem Natriumacetat (LÖWY, *B.* **30**, 1465). — Krystalle aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 83°. Leicht löslich.

*1^2-Chlorgallacetophenon, Chloracetopyrogallol $C_8H_7O_4Cl = (HO)_3C_6H_2.CO.CH_2Cl$ (*S. 139*). *B.* {.... (NENCKI, ...}; v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 71312; *Frdl.* **III**, 857). — {Beim Kochen mit $CaCO_3$ (+ Wasser) entsteht das Anhydroglykopyrogallol} (vgl. Spl. zu Bd. III, S. 733). Bei der Einwirkung von 5%iger Kalilauge oder von Barytwasser entstehen Gallacetophenon und Anhydroglykopyrogallol (BRUHNS, *B.* **34**, 98).

$1^2,1^2$-Dichlorgallacetophenon $C_8H_6O_4Cl_2 = (HO)_3C_6H_2.CO.CHCl_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Pyrogallol mit je 1½ Thl. Dichloressigsäure und $ZnCl_2$ (B., *B.* **34**, 94). — Mikroskopische, rhombische Säulen aus Wasser. Schmelzp.: 165—166°. Leicht löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in Chloroform. Die alkalischen Lösungen färben sich bald dunkel. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung olivengrün, auf Zusatz von Soda bräunlich. Färbt Eisenbeizen grauschwarz bis schwarz, Thonerde gelb, Chromoxyd grünlich. Die Lösung von kalter, conc. Schwefelsäure wird von Salpetersäure violettroth gefärbt.

1^2-Bromgallacetophenon $C_8H_7O_4Br = (HO)_3C_6H_2.CO.CH_2Br$. *B.* Aus Pyrogallol und Bromessigsäure bei Gegenwart von $POCl_3$ (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 71312; *Frdl.* **III**, 858). — Schmelzp.: 158—159°.

Triacetat $C_{14}H_{13}O_7Br = (CH_3.CO.O)_3C_6H_2.CO.CH_2Br$. *B.* Aus Gallacetophenon-Triacetat (s. o.) und der berechneten Menge Brom (L., *B.* **30**, 1466). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 103°.

*1^2-Dimethylaminogallacetophenon, Dimethylaminoacetopyrogallol $C_{10}H_{13}O_4N = (OH)_3C_6H_2.CO.CH_2.N(CH_3)_2$ (*S. 139*). *B.* {.... (DZERZGOWSKI, ...}; v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 71312; *Frdl.* **III**, 858). — Oxalat: Schmelzp.: 230—240° unter Verkohlung.

*1^2-Anilinogallacetophenon, Anilinoacetopyrogallol $C_{14}H_{13}O_4N = (HO)_3C_6H_2.CO.CH_2.NH.C_6H_5$ (*S. 139*). *B.* {..... (NENCKI, ...}; v. H. Nachf., D.R.P. 71312; *Frdl.* **III**, 858).

*Dimethylphenyl-2,3,4-Trioxyphenacylammoniumchlorid $C_{16}H_{18}O_4NCl = (CH_3)_2(C_6H_5).N[CH_2.CO.C_6H_2(OH)_3]Cl$ (*S. 139, Z. 28 v. o*). Schmelzp.: 130° (v. H. Nachf., D.R.P. 71312; *Frdl.* **III**, 858).

$1^2,1^2$-Dichlorgallacetophenondisulfonsäure $C_8H_6O_{10}Cl_2S_2 = (CHCl_2.CO)(OH)_3C_6(SO_3H)_2$. *B.* Durch Lösen von $1^2,1^2$-Dichlorgallacetophenon (s. o.) in conc. Schwefelsäure, Zufügen von wenig Wasser und Abkühlen auf 0° (B., *B.* **34**, 96). — $Na_2.C_8H_4O_{10}Cl_2S_2$. Gelbe Nadeln. Wenig beständig.

2) ****Fisetol, 1^2,2,4-Trioxyacetophenon*** $(HO)_2C_6H_3.CO.CH_2.OH$ (*S. 139—140*). *1^2,4-Dimethyläther $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3.O)^4(HO)^2C_6H_3(CO.CH_2.O.CH_3)^1$ (*S. 139, Z. 16 v. u.*).

Constitution vgl.: HERZIG, *M.* **20**, 464. *B.* Durch Kochen von 3-Methoxypheno-γ-pyronol-Methyläther mit Natriumäthylat in Alkohol, neben Ameisensäure (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **32**, 1026).

*Fisetoldimethylätherphenylhydrazon $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5.N_2H:C_8H_6O_3(CH_3)_2$ (*S. 139*). Schmelzp.: 60—61° (F., v. K., *B.* **32**, 1026).

*Dimethyläthyläther $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3.O)^4(C_2H_5.O)^2C_6H_3(CO.CH_2.O.CH_3)^1$ (*S. 139*). Schmelzp.: 67—68° (F., v. K., *B.* **32**, 1026).

3) ***Acetophloroglucin, 2,4,6-Trioxyacetophenon*** $(HO)_3C_6H_2.CO.CH_3$. *B.* Aus Phloroglucin (1 Aeq.), Acetylchlorid (4 Aeq.) und sublimirtem Eisenchlorid (NENCKI, *B.* **30**, 1767).

4,6-Dimethyläther $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3.O)_2(HO)C_6H_2.CO.CH_3$. *B.* Neben dem Trimethyläther (s. u.), bei Einwirkung von Acetylchlorid + $AlCl_3$ auf in Petroleumäther gelösten Phloroglucintrimethyläther (FRIEDLÄNDER, SCHNELL, *B.* **30**, 2152; v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **32**, 2262). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 85—88° (F., S.); 82—83° (v. K., T.). Löslich in Alkali. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tief violett gefärbt.

Trimethyläther $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3.O)_3C_6H_2.CO.CH_3$. *B.* Neben dem Dimethyläther (s. o.), bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf in Petroleumäther gelösten Phloroglucintrimethyläther in Gegenwart von $AlCl_3$ (F., S., *B.* **30**, 2152). — *Darst.* Durch allmähliches Eintragen von 8 g sublimirtem $FeCl_3$ zur Lösung von 5 g Phloroglucintrimethyläther und 6 g Acetylchlorid in 25 g CS_2 (v. K., T., *B.* **32**, 2261). — Gestreifte Prismen oder Säulen aus Alkohol und Aether. Schmelzp.: 97—98° (F., S.); 100° (v. K., T.). Unlöslich in Wasser.

4,6-Diäthyläther $C_{12}H_{16}O_4 = (HO)^2(C_2H_5.O)_2{}^{4,6}C_6H_2.CO.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Triäthyläthers (s. u.) mit $AlCl_3$ auf 110° (v. K., T., *B.* **32**, 2263). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 85°.

Triäthyläther $C_{14}H_{20}O_4 = (C_2H_5.O)_3C_6H_2.CO.CH_3$. *B.* Aus Phloroglucintriäthyläther und Acetylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von sublimirtem $FeCl_3$ (v. K., T., *B.* **32**, 2262). — Rhombische Täfelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 75°.

4,6-Dimethoxy-2-Acetoxyacetophenon $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3.CO.O)(CH_3.O)_2C_6H_2.CO.CH_3$. Gestreifte Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 107° (v. K., T., *B.* **32**, 2262).

1^2-Chlor-2,4,6-Trioxyacetophenondimethyläther $C_{10}H_{11}O_4Cl = (CH_3.O)_2(HO)C_6H_2.CO.CH_2Cl$. *B.* Aus Phloroglucintrimethyläther, Chloracetylchlorid und $AlCl_3$ in Ligroïnlösung neben einem mit Wasserdampf flüchtigen, die Schleimhäute heftig angreifenden Oel (Trimethylätherphloroacetophenonchlorid?) und Krystallen vom Schmelzpunkt: ca. 115—120° (FRIEDLÄNDER, SCHNELL, *B.* **30**, 2153). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 142—144°. Schwer löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv violett gefärbt. Wird von verdünnter Natronlauge in Dimethoxyketocumaran übergeführt. Condensirt sich mit Aldehyden zu Flavonderivaten.

2,3,4,5-Tetraoxyacetophenon $C_8H_8O_5$. **Dimethoxy-Methylendioxyacetophenon** $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3.O)_2(CH_2:O_2:)C_6H.CO.CH_3$. *B.* Aus Dimethoxy-Methylendioxyhydratropaaldehyd durch Oxydation mit CrO_3 (BOUGAULT, *A. ch.* [7] **25**, 569). — Nadeln. Schmelzpunkt: 92°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem Wasser, leicht in Chloroform, weniger in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Bisulfit. Wird durch $KMnO_4$ in alkalischer Lösung zu Apionylglyoxylsäure (Spl. Bd. II, S. 1194) oxydirt.

Schwefel-, selen- und tellur-haltige Derivate des Acetophenons. **Thioacetophenon** $C_6H_5.CS.CH_3$ *u. Derivate s. Hptw. Bd. III, S. 129 u. Spl. Bd. III, S. 98—99.*

1^2-Sulfhydrylacetophenon, Phenacylmercaptan $C_6H_5.CO.CH_2.SH$. *Derivate des Phenacylmercaptans s. auch Hptw. Bd. III, S. 128—129, sowie S. 139, Z. 19—17 v. u.*

Methyläthylphenacylsulfiniumhydroxyd $C_{11}H_{16}O_2S = C_6H_5.CO.CH_2.S(CH_3)(C_2H_5).OH$. a) Rac.-Modification. *B.* Das Bromid entsteht aus 19 g 1^2-Bromacetophenon (S. 92) und 9 g Methyläthylsulfid (Spl. Bd. I, S. 131) bei gewöhnlicher Temperatur (SMILES, *Soc.* **77**, 1176). — $(C_{11}H_{15}OClS)_2PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Schmelzp.: 173—174°. — Bromid $C_{11}H_{15}OBrS$. Farblose, glasartige Masse. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{15}OS.C_6H_2O_7N_3$. Gelbes Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Aceton, unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 118—119°. — Das d-Bromcamphersulfonat (vgl. Spl. zu Bd. III, S. 498—499) spaltet sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol in zwei active Componenten.

b) d-Modification. — **Pikrat.** Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 123—124°. $[\alpha]_D$: + 8,1° (0,1963 g in 10 ccm Aceton). — **d-Bromcamphersulfonat.** Leicht löslich in Alkohol. Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 183—184°. $[\alpha]_D^{18}$: + 57,2° (0,4394 g in 25 ccm Wasser).

c) l-Modification. — Pikrat. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 125°. $[\alpha]_D$: —9,2° (0,5168 g in 25 ccm Aceton). — d-Bromcamphersulfonat. Farblose Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Schmelzp.: 194—195°. $[\alpha]_D^{19}$: +49,7° (0,3695 g in 25 ccm Wasser).

Aethyläther des 4-Sulfhydrylacetophenons $C_2H_5.S.C_6H_4.CO.CH_3$ *s. Hptw. Bd. III, S. 139.*

Acetophenonsulfonsäure *s. Hptw. Bd. III, S. 129.*
Dichlorgallacetophenondisulfonsäure *s. S. 109.*

Selenoacetophenon, Diphenacylselenid $C_{16}H_{14}O_2Se = (C_6H_5.CO.CH_2)_2Se$. *B.* Eine siedende Lösung von 5 g Dichlorselenoacetophenon (s. u.) in ca. 400 ccm reinem CS_2 wird mit überschüssigem Zinkstaub am Rückflusskühler erhitzt (Kunckell, Zimmermann, *A.* **314**, 282). Durch Reduction des Dichlorselenoacetophenons mittels alkoholischen Selencyankaliums (Hptw. Bd. I, S. 1288) in geringem Ueberschuss (Ku., Köning, *A.* **314**, 282). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 73°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol. Höchst beständig.

Dichlorselenoacetophenon, Diphenacylselendichlorid $C_{16}H_{14}O_2Cl_2Se = (C_6H_5.CO.CH_2)_2SeCl_2$. *B.* Aus Acetophenon und $SeCl_4$ in ätherischer Lösung (Michaelis, Ku., *B.* **30**, 2826; Ku., Z., *A.* **314**, 285). — Nadeln aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 122°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Reduction mit Zinkstaub in CS_2 oder mit alkoholischem Selencyankalium entsteht Selenoacetophenon (s. o.). Wird bei gelindem Erwärmen mit sehr verdünnter Natronlauge, unter theilweisem Zerfall in Acetophenon und SeO_2, in eine gelbliche, zähe Masse (Hydroxyd?) umgewandelt; conc. Natronlauge spaltet Se ab, indem der Geruch des Chloracetophenons auftritt. Liefert bei gewöhnlicher Temperatur durch Schütteln mit Wasser und Aether Diselenoacetophenon (s. u.) neben 1^2-Chloracetophenon (S. 91—92) und Benzoësäure, beim Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohr auf 180° Selen, Acetophenon, Salzsäure und Benzoësäure und zerfällt in gleicher Weise beim Erwärmen mit alkoholischem Kali.

Dibromselenoacetophenon $C_{16}H_{14}O_2Br_2Se = (C_6H_5.CO.CH_2)_2SeBr_2$. *B.* Aus Selenoacetophenon (s. o.) und Brom in Aether (Ku., Z., *A.* **314**, 284). — Weisse, leicht zersetzliche Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bei 102° schmelzen.

Dijodselenoacetophenon $C_{16}H_{14}O_2J_2Se = (C_6H_5.CO.CH_2)_2SeJ_2$. *B.* Analog der entsprechenden Bromverbindung (s. o.) (Ku., Z., *A.* **314**, 284). — Leicht zersetzliche, bräunliche Nadeln. Schmelzp.: 112°.

1^2-Selenocyanacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.SeCN$ *s. Hptw. Bd. III, S. 129—130.*

Diselenoacetophenon, Diphenacyldiselenid $C_{16}H_{14}O_2Se_2 = (C_6H_5.CO.CH_2)_2Se_2$. *B.* Man schüttelt 5 g Dichlorselenoacetophenon (s. o.) mit 250 ccm Wasser und 200 ccm Aether mehrere Stunden durch und verdunstet die über $CaCl_2$ getrocknete ätherische Lösung auf $^1/_3$ ihres Volumens (Ku., Z., *A.* **314**, 287). — Aus Alkohol weisse, lichtbrechende Krystalle. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether. Beim Hinzufügen von Salzsäure zur alkoholischen oder von Chlor zur ätherischen Lösung zersetzt es sich in Selen bezw. Chlorselen und 1^2-Chloracetophenon (S. 91—92).

Bis-p-acetaminophenacylselendichlorid $C_{20}H_{20}O_4N_2Cl_2Se = (CH_3.CO.NH.C_6H_4.CO.CH_2)_2SeCl_2$. *B.* Auf Zusatz von in etwas Alkohol gelöstem p-Acetaminoacetophenon (S. 96) zu der ätherischen Lösung von $SeCl_4$ (Kunckell, Zimmermann, *A.* **314**, 288). — Gelbes, unbeständiges Krystallpulver. Schmelzp.: 130°. Zersetzt sich völlig beim Erhitzen mit Salzsäure.

Bis-p-methoxyphenacylselendichlorid $C_{18}H_{18}O_4Cl_2Se = (CH_3.O.C_6H_4.CO.CH_2)_2SeCl_2$. *B.* Aus $SeCl_4$ (1 Mol.-Gew.) und p-Acetylanisol (2 Mol.-Gew.) (S. 105) in Aether (Ku., Z., *A.* **314**, 289). — Nadeln. Schmelzp.: 122°.

Dichlortelluroacetophenon, Diphenacyltellurdichlorid $C_{16}H_{14}O_2Cl_2Te = (C_6H_5.CO.CH_2)_2TeCl_2$. *B.* Aus Acetophenon und $TeCl_4$ in absolutem Aether (Rust, *B.* **30**, 2833). — Gelbweisse Nadeln aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 186—187° (unter Dunkelfärbung). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aceton, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von $KMnO_4$ in 1^2-Chloracetophenon (S. 91—92) und TeO_2 zerlegt. Wird beim Behandeln mit Alkali in Acetophenon, Chlormetall und Tellurdioxyd zerlegt (Rohrbaech, *A.* **315**, 16).

Bis-p-methoxyphenacyltellurdichlorid $C_{18}H_{18}O_4Cl_2Te = (CH_3.O.C_6H_4.CO.CH_2)_2TeCl_2$. *B.* Aus p-Acetylanisol (S. 105) und $TeCl_4$ in absolutem Aether (Rust, *B.* **30**, 2833). — Nädelchen aus $CHCl_3$. Schmelzp: 190°. Löslich in Aceton und $CHCl_3$.

Bis-p-äthoxyphenacyltellurdichlorid $C_{20}H_{22}O_4Cl_2Te = (C_2H_5.O.C_6H_4.CO.CH_2)_2TeCl_2$. *B.* Aus p-Acetylphenetol (2 Mol.-Gew.) (S. 105) und Tellurtetrachlorid (1 Mol.-Gew.) (Rohrbaech, *A.* **315**, 16). — Nädelchen. Schmelzp.: 212—213° (Aufschäumen).

2. *Ketone $C_9H_{10}O$ (*S. 140—147*).

1) **Aethylphenylketon, Propiophenon* $C_6H_5.CO.C_2H_5$ (*S. 140—143*). *B.* Durch Erhitzen von Acetophenon (S. 90) mit Methyljodid und gepulvertem Kali auf 100° (neben Isopropylphenylketon, S. 120) (NEF, *A.* **310**, 318). Beim Kochen von Benzoylcrotonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1681) mit Barytwasser (v. PECHMANN, *B.* **15**, 891). — *Darst.* Das Additionsproduct aus Benzonitril (Spl. Bd. II, S. 759) und Aether-Magnesiumäthyljodid wird mit Wasser zersetzt (BLAISE, *C. r.* **133**, 1217). Die aus 25 g Aethyljodid durch Behandlung mit Zink in Aether gewonnene ätherische Lösung von Zinkäthyljodid versetzt man allmählich unter Kühlung mit 22,5 g Benzoylchlorid, in dem doppelten Volum trockenen Aethers gelöst; man lässt das Gemisch über Nacht stehen, giesst dann in Eiswasser und isolirt das Aethylphenylketon durch Aether (MICHAEL, *Am.* **25**, 423). — D^{15}_{15}: 1,0150. D^{25}_{25}: 1,0087. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1243. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308. Condensation mit Bernsteinsäureester: STOBBE, NIEDENZU, *A.* **321**, 85, 94. Condensirt sich mit Benzaldehyd in Gegenwart einer 20%igen Natriumäthylatlösung unter Bildung von Benzalpropiophenon (Spl. zu Bd. III, S. 249), 1,3-Dimethyl-1,3-Dibenzoyl-2-Phenylpropan (Spl. zu Bd. III, S. 308) und 1,3-Diphenyl-2-Methylpropandiol(1,3) (ABELL, *Soc.* **79**, 929); bei Anwendung von Natriummethylat entstehen nur die erste und letzte Verbindung, bei Anwendung von KOH in verdünntem Alkohol nur Benzalpropiophenon.

Semicarbazon des Propiophenons $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5.C(C_2H_5):N.NH.CO.NH_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 173—175° (STOBBE, NIEDENZU, *A.* **321**, 103); 182° (BLAISE, *C. r.* **133**, 1218).

4-Chlorpropiophenon, Aethyl-p-Chlorphenylketon $C_9H_9OCl = C_6H_4Cl^4(CO.C_2H_5)^1$. *B.* Aus 20 g Propionsäurechlorid (Spl. Bd. I, S. 164), 24 g Monochlorbenzol (Spl. Bd. II, S. 25) und 15 g $AlCl_3$ (COLLET, *C. r.* **126**, 1577). — Schmelzp.: 35—36°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und CS_2.

Oxim $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl.C(:N.OH).C_2H_5$. Farblose Blättchen. Schmelzp.: 62° bis 62,5° (C., *C. r.* **126**, 1577).

***1^2-Brompropiophenon** $C_9H_9OBr = C_6H_5.CO.CHBr.CH_3$ (*S. 140, Z. 25 v. u.*). *B.* Aus α-Brompropionsäurechlorid (Spl. Bd. I, S. 174), Benzol und $AlCl_3$ (COLLET, *Bl.* [3] **15**, 716; **17**, 69). — Gelbliches Oel. Kp_{20}: 135—137°. Kp_{760}: 245—250°. D^0: 1,439. Giebt mit alkoholischem Ammoniak 3,6-Dimethyl-2,5-Diphenylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 1041), mit Hydroxylamin Methylphenylglyoxim (vgl. unten), mit aromatischen Aminen schon in kalter, alkoholischer Lösung Anilinoketone wie $CH_3.CH(NH.C_6H_5).CO.C_6H_5$ (S. 113); beim Kochen mit aromatischen Aminen giebt es Indolderivate, wie $C_6H_4\left<\begin{matrix}NH\\C(CH_3)\end{matrix}\right>C.C_6H_5$ (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 417, sub Nr. 4, 2).

4-Brompropiophenon $C_9H_9OBr = C_6H_4Br.CO.C_2H_5$. *B.* Aus 20 g Propionsäurechlorid (Spl. Bd. I, S. 164), 34 g Brombenzol (Spl. Bd. II, S. 30) und 20 g $AlCl_3$ (C., *C. r.* **126**, 1577). — Nadeln. Schmelzp.: 44—45°. Löslich in Alkohol und CS_2. Giebt bei der Oxydation p-Brombenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 766).

Oxim $C_9H_{10}ONBr = C_6H_4Br.C(:N.OH).C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 90—91° (C., *C. r.* **126**, 1578).

1^2,4-Dibrompropiophenon $C_9H_8OBr_2 = C_6H_4Br.CO.CHBr.CH_3$. Blättchen. Schmelzpunkt: 84—84,5°. Löslich in Alkohol und CS_2 (C., *C. r.* **126**, 1578).

4-Chlor-1^2-Brompropiophenon, Bromäthyl-p-Chlorphenylketon $C_9H_8OClBr = C_6H_4Cl.CO.CHBr.CH_3$. Krystalle. Schmelzp.: 77,5°. Löslich in Alkohol und CS_2 (C., *C. r.* **126**, 1578).

***Isonitrosopropiophenon, 1^2-Oxim des Acetylbenzoyls** $C_9H_9O_2N = C_6H_5.CO.C(:N.OH).CH_3$ (*S. 140, Z. 21 v. u.*) *s. auch Hptw. Bd. III, S. 268, Z. 11—8 v. u.*

***Methylphenylglyoxim** $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.C(:N.OH).C(:N.OH).CH_3$ (*S. 140*). *Die Verbindung ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. III, S. 268, Z. 7—1 v. u. und Spl. dazu.*

***Aminopropiophenon** $C_9H_{11}ON$ (*S. 140—141*). a) *en-Derivat $NH_2.C_6H_4.CO.C_2H_5$ (*S. 140—141*). *Das im Hptw. Bd. III, S. 141, Z. 1 v. o. aufgeführte* **Anilinoäthylphenylketon** *hat die Constitution* $C_6H_5.CO.CH(NH.C_6H_5).CH_3$ *und ist daher hier zu streichen.*

b) *1^2-Aminopropiophenon $C_6H_5.CO.CH(NH_2).CH_3$ (*S. 141, Z. 5 v. o.*). Zur Constitution vgl. COLLET, *Bl.* [3] **17**, 76. *B.* Das Chlorhydrat entsteht bei der Reduction von Isonitrosopropiophenon (vgl. oben) mit $SnCl_2$ + HCl (BEHR-BREGOWSKI, *B.* **30**, 1521). —

*$C_9H_{11}ON.HCl$. Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 183—184°. Unlöslich in Aether. — $(C_9H_{11}ON)_2.H_2SnCl_6$. Krystalle aus Salzsäure. Schmelzp.: 223° bis 225°. Bräunt sich an der Luft. — $(C_9H_{11}ON)_2.H_2PtCl_6$. Rothe Säulen. Schmelzpunkt: ca. 200° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — *Pikrat $C_9H_{11}ON.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 160°.

Base $C_{18}H_{18}ON_2$. *B.* Bei längerer Einwirkung der Luft auf die mit NH_3 übersättigte wässerige Lösung des 1^2-Aminopropiophenon-Chlorhydrats (s. o.) (B.-B., *B.* **30**, 1524). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 125—126°. Leicht löslich in Säuren.

Imid des 1^2-Aminopropiophenons $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5.C(:NH).CH(NH_2).CH_3$. *B.* Entsteht neben 3,6-Dimethyl-2,5-Diphenylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 1041) bei der Reduction des Dioxims $C_6H_5.C(N.OH).C(N.OH).CH_3$ (Hptw. Bd. III, S. 268, Z. 7 v. u.) mit Sn + HCl; dabei entsteht auch Dihydrodimethyldiphenylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 1034) (Kolb, *A.* **291**, 270). — Beim Behandeln des Hydrochlorids mit Natronlauge entstehen Dimethyldiphenylpyrazin, NH_3 und Benzaldehyd.

1^2-Anilinopropiophenon, Anilinoäthyl-Phenylketon $C_{15}H_{15}ON = CH_3.CH(NH.C_6H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Aus 1^2-Brompropiophenon (S. 112) und Anilin (C., *Bl.* [3] **15**, 716; **17**, 72). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 98° (C.); vgl. dagegen Pampel, Schmidt, *B.* **19**, 2897. Unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol. — $C_{15}H_{15}ON.HCl$. Weisses Pulver. Durch warmes Wasser zersetzlich. — $C_{15}H_{15}ON.HBr$. Gelbliches Pulver.

Nitrosamin $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3.CH[N(NO).C_6H_5].CO.C_6H_5$. Schmelzp.: 75° (C., *Bl.* [3] **17**, 73).

Methylanilinoäthyl-Phenylketon $C_{16}H_{17}ON = CH_3.CH[N(CH_3).C_6H_5].CO.C_6H_5$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 48°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol (C., *Bl.* [3] **17**, 73).

1^2-Toluidinopropiophenon, Toluidinoäthyl-Phenylketon $C_{16}H_{17}ON = CH_3.CH(NH.C_7H_7).CO.C_6H_5$. a) o-Toluidinderivat. *B.* Analog dem entsprechenden Anilinderivat (s. o.) (C., *Bl.* [3] **17**, 73). — Nadeln. Schmelzp.: 89—90°.

b) p-Toluidinderivat. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 90—91° (C.). — $C_{16}H_{17}ON.HCl$. Pulver.

m-Xylidinoäthylphenylketon $C_{17}H_{19}ON = CH_3.CH[NH.C_6H_3(CH_3)_2].CO.C_6H_5$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 161—161,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (C., *Bl.* [3] **17**, 74).

Naphtylaminoäthyl-Phenylketon $C_{19}H_{17}ON = CH_3.CH(NH.C_{10}H_7).CO.C_6H_5$. a) α-Naphtylderivat. Gelbes Pulver. Schmelzp.: 161—163°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in Aether und warmem Benzol (C., *Bl.* [3] **17**, 74).

b) β-Naphtylderivat. Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 120—121°. Unlöslich in Wasser, leichter löslich in warmem Alkohol als das α-Naphtylderivat (C., *Bl.* [3] **17**, 74)

Acetylanilinoäthyl-Phenylketon $C_{17}H_{17}O_2N = CH_3.CH[N(C_2H_3O).C_6H_5].CO.C_6H_5$. Schmelzp.: 55° (C., *Bl.* [3] **17**, 72); vgl. dagegen Pampel, Schmidt, *B.* **19**, 2897.

Benzoylaminoäthyl-Phenylketon $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3.CH(NH.CO.C_6H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem 1^2-Aminopropiophenon (s. o.) und Benzoylchlorid + Alkali (B.-B., *B.* **30**, 1523). — Rhomboëder aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 103°.

Benzoylanilinoäthyl-Phenylketon $C_{22}H_{19}O_2N = CH_3.CH[N(C_7H_5O).C_6H_5].CO.C_6H_5$. Schmelzp.: 103—104° (Collet, *Bl.* [3] **17**, 73).

c) 4-Aminopropiophenon $NH_2.C_6H_4.CO.CH_2.CH_3$. *B.* Das Acetylderivat (s. u.) entsteht aus Acetanilid und Propionylchlorid in CS_2-Lösung mittels $AlCl_3$; man verseift durch Kochen mit Salzsäure (Kunckell, *B.* **33**, 2643). — Nadeln. Schmelzp.: 140°. Löslich in Alkohol und Wasser. — $C_9H_{11}ON.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 198°. Leicht löslich in Wasser. — Sulfat. Blättchen. Schmelzp.: 225°.

Acetylderivat $C_{11}H_{13}O_2N = C_2H_3O.NH.C_6H_4.CO.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 161° (K., *B.* **33**, 2642).

N-Carboxäthylderivat $C_{12}H_{15}O_3N = C_2H_5.O.CO.NH.C_6H_4.CO.CH_2.CH_3$. *B.* Aus 4-Aminopropiophenon (s. o.) und Chlorkohlensäureester (K., *B.* **33**, 2643). — Nadeln. Schmelzp.: 154°.

4-Ureidopropiophenon $C_{10}H_{12}O_2N_2 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO.CH_2.CH_3$. *B.* Aus 4-Aminopropiophenon-Chlorhydrat (s. o.) und Kaliumcyanat (K., *B.* **33**, 2643). — Schmelzp.: 218°.

d) 1^3-Aminopropiophenon $NH_2.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. **1^3-Anilinopropiophenon, β-Anilinoäthyl-Phenylketon** $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus dem Keton, welches aus β-Chlorpropionylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ entsteht, durch Einwirkung von Anilin (Collet, *Bl.* [3] **17**, 80). — Schmelzp.: 111—112°.

1^2- (oder 1^3)-Chlor-4-Aminopropiophenon $C_9H_{10}ONCl = C_2H_4Cl.CO.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Acetylderivats vom 1^2- (oder 1^3)-Brom-4-Aminopropiophenon (S. 114) mit Salzsäure (Kunckell, D.R.P. 105199; *C.* **1900** I, 240). — Schmelzp.: 98°.

4-Chlor-1²-Anilinopropiophenon $C_{15}H_{14}ONCl = CH_3.CH(NH.C_6H_5).CO.C_6H_4Cl$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 111—111,5° (COLLET, *C. r.* **126**, 1578).

1²- (oder 1³)-Brom-4-Aminopropiophenon $C_9H_{10}ONBr = C_2H_4Br.CO.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen seiner Acetylverbindung (s. u.) mit Bromwasserstoffsäure (K., D.R.P. 105199; *C.* **1900** I, 240). — Schmelzp.: 110—111°.

Acetylderivat $C_{11}H_{12}O_2NBr = C_2H_4Br.CO.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus Brompropionylbromid, Acetanilid und Aluminiumchlorid in CS_2 (K., D.R.P. 105199; *C.* **1900** I, 240). — Schmelzp.: 122°. Durch Verseifung mit Salzsäure entsteht daraus das 1²- (oder 1³)-Chlor-4-Aminopropiophenon (S. 113); durch Verseifen mit Bromwasserstoffsäure das entsprechende Brom-4-Aminopropiophenon (s. o.).

4-Brom-1²-Anilinopropiophenon $C_{15}H_{14}ONBr = CH_3.CH(NH.C_6H_5).CO.C_6H_4Br$. Gelbliche Schuppen. Schmelzp.: 109,5—110° (COLLET, *C. r.* **126**, 1578).

1²-Acetoxypropiophenon $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5.CO.CH(O.CO.CH_3).CH_3$. *B.* Aus 1²-Brompropiophenon (S. 112) und Kaliumacetat (COLLET, *C. r.* **125**, 354). — Gelbliches, aromatisch riechendes Oel. Kp_{20}: 158—160°. D: 1,11. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol.

***4-Oxypropiophenon, p-Propionylphenol** $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5.CO.C_6H_4.OH$ (*S. 141*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 42.

***Methyläther, p-Propionylanisol** $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_5.CO.C_6H_5.O.CH_3$ (*S. 141*). *B.* {. . . . (HELL, HOLLENBERG, ...}; vgl. HESSE, D.R.P. 88224; *Frdl.* **IV**, 1291). — *Darst.* Zu einer mit 80 g $AlCl_3$ versetzten, auf —5° abgekühlten Lösung von 80 g Propionylchlorid in 200 g Petroleumäther fügt man langsam 60 g Anisol, entfernt nach Ablauf der heftigen Reaction die Kältemischung, überlässt das Gemisch 5 Stunden sich selbst und zersetzt dann die ölige Doppelverbindung mit Eis (Ausbeute 55 g). Unter diesen Bedingungen wird die {Bildung von Dimethoxydiphenylpropylen} vermieden (KLAGES, *B.* **35**, 2262). — Kp_{14}: 148° (KL.). Verbindet sich nicht mit Phosphorsäure (KL., LICKROTH, *B.* **32**, 1559).

***Aethyläther, p-Propionylphenetol** $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_5.CO.C_6H_4.O.C_2H_5$ (*S. 141*). *B.* Aus Phenetol, Propionylchlorid und $AlCl_3$ im Petroleumäther bei höchstens +5°. Das Reactionsproduct muss sofort mit Eis zerlegt werden, sobald die HCl-Entwickelung nachlässt (KL., *B.* **35**, 2264). — Kp_{14}: 153—154°.

Isobutyläther $C_{13}H_{18}O_2 = C_2H_5.CO.C_6H_4.O.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenolisobutyläther, Propionylchlorid und $AlCl_3$ in Petroleumäther (KL., *B.* **35**, 2265). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 52°. Kp_{14}: 172—174°.

Oxim des Isobutyläthers $C_{13}H_{19}O_2N = C_2H_5.C(:N.OH).C_6H_4.O.CH_2.CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 49° (KL., *B.* **35**, 2266).

***Dioxypropiophenon** $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5.CO.C_6H_3(OH)_2$ (*S. 142—143*). a) *2,4-Dioxypropiophenon, Propionylresorcin (*S. 142—143*). **4-Aethyläther** $C_{11}H_{14}O_3 = (C_2H_5.CO)^1C_6H_3(OH)^2(O.C_2H_5)^4$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 54° (v. KOSTANECKI, LLOYD, *B.* **34**, 2947). Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid + Natriumacetat entsteht 3-Aethoxy-α,β-Dimethylchromon.

***Diäthyläther** $C_{13}H_{18}O_3 = C_2H_5.CO.C_6H_3(O.C_2H_5)_2$ (*S. 143, Z. 4 v. o.*). Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 72° (v. K., L., *B.* **34**, 2947).

*Dehydroacetylisomethylpäonol $C_{12}H_{12}O_3$ (*S. 143*) *ist als* **3-Methoxy-α,β-Dimethylchromon** $\begin{matrix} CH_3.O.C:CH.C.O\ .\ C.CH_3 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \qquad \vdots \\ H.C:CH.C.CO.C.CH_3 \end{matrix}$ (*vgl. Spl. zu Bd. III, S. 737*) *erkannt und hier zu streichen* (v. K., L., *B.* **34**, 2944).

c) *3,4-Dioxypropiophenon, Propylonphendiol(3,4) (*S. 143*). ***3-Methyl-4-Aethyläther** $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3.O)(C_2H_5.O)C_6H_3.CO.C_2H_5$ (*S. 143*). *B* {. . . . WALLACH, POND, ...}; vgl. HESSE, D.R.P. 88224; *Frdl.* **IV**, 1291).

3-Methyl-4-Propyläther $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3.O)(C_3H_7.O)C_6H_3.CO.C_2H_5$. *B.* 44 g Propylisoeugenoldibromid werden zu einer Lösung von 8 g Natrium in 150 g Methylalkohol gegeben und damit 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt (POND, MAXWELL, NORMAN, *Am. Soc.* **21**, 962). — Weisse Prismen aus $CH_3.OH$. Schmelzp.: 63—64°. Kp: 284—287° (unter geringer Zersetzung).

Oxim $C_{13}H_{19}O_3N = C_{13}H_{18}O_2(:NOH)$. Aus Alkohol grosse Krystalle. Schmelzp.: 114° (P., M., N., *Am. Soc.* **21**, 962).

3-Methyl-4-Benzyläther $C_{17}H_{18}O_3 = (CH_3.O)(C_7H_7.O)C_6H_3.CO.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Benzylisoeugenoldibromid und Natriummethylat (P., BEERS, *C.* **1897** II, 1183). — Schmelzpunkt: 93°.

Oxim $C_{17}H_{19}O_3N = C_{17}H_{18}O_2(:N.OH)$. Nadeln. Schmelzp.: 118,5° (P., B., *C.* **1897** II, 1183).

***Methylenäther** $C_{10}H_{10}O_3 = CH_2:O_2:C_6H_3.CO.C_2H_5$ (*S. 143, Z. 12 v. u.*). *B.* {. . . . (WALLACH, POND, ...}; vgl. HESSE, D.R.P. 88224; *Frdl.* **IV**, 1291).

2,3,4-Trioxypropiophenon $C_9H_{10}O_4$ = $(HO)_3C_6H_2.CO.C_2H_5$. *B.* Aus Pyrogallol und Propionsäure durch Erhitzen in Gegenwart eines Condensationsmittels (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 42149, 50451; *Frdl.* **II**, 482, 483). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp. (der bei 75° getrockneten Substanz): 127°. Färbt grünlich gelb.

2,3,4,5-Tetraoxypropiophenon $C_9H_{10}O_5$ = $(HO)_4C_6H.CO.C_2H_5$. **Dimethylmethylenäther** $C_{12}H_{14}O_5$ = $CH_2:O_2:C_6H(O.CH_3)_2.CO.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Natriummethylat in Methylalkohol auf Isoapioldibromid (P., M., N., *Am. Soc.* **21**, 958). — Weisse Prismen. Schmelzp.: 95,5°.

Oxim $C_{12}H_{15}O_5N$ = $C_{12}H_{14}O_4(:NOH)$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 124° (P., M., N., *Am. Soc.* **21**, 959). — Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure entsteht Propionsäure.

1²-Rhodanpropiophenon s. **Rhodanäthylphenylketon** *Hptw. Bd. III, S. 141.*

Dichlorselenopropiophenon $C_{18}H_{18}O_2Cl_2Se$ = $(C_6H_5.CO.C_2H_4)_2SeCl_2$. *B.* Beim vorsichtigen Erwärmen eines Gemisches von $SeCl_4$ und Propiophenon in Aether bis zur Entwickelung von HCl (Kunckell, Zimmermann, *A.* **314**, 289). — Sehr leicht zersetzliche Nadeln. Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Alkohol.

2) ****Methylbenzylketon, Phenylaceton*** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_3$ (*S. 143—145*). *B.* Durch Kochen von α-Phenylacetessigester (Spl. Bd. II, S. 967) mit 10%iger Schwefelsäure (Beckh, *B.* **31**, 3163). Durch mehrstündiges Erhitzen von Phenacetylmalonsäureester (Spl. Bd. II, S. 1133) mit Salzsäure (D: 1,1) (Metzner, *A.* **298**, 378). Durch Einwirkung von Jod + HgO in Gegenwart von Alkohol auf Methoäthenylbenzol und Behandlung des so entstehenden Jodhydrins mit $AgNO_3$ (Tiffeneau, *C. r.* **134**, 847, 1506). Durch Eindampfen der ätherischen Lösung der Organomagnesiumverbindung $C_6H_5.C(CH_3)(CH_2Cl).O.MgBr$, welche durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Monochloraceton entsteht (T., Privatmitth.). — *Schmelzp.: 27° (Kolb, A.* ***291*** *285).* Kp: 213—214° (T.). Mit 1 Mol.-Gew. Brom + Eisessig entsteht Brom-Phenylaceton, das beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak 3,6-Dimethyl-2,5-Diphenylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 1041), Dihydrodimethyldiphenylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 1034) und die Basen C_9H_9ON und $C_{32}H_{36}N_6$ (s. u.) liefert. Condensation mit aromatischen Aldehyden: Goldschmiedt, Knöfler, *M.* **18**, 438; **19**, 406; G., Krzmař, *M.* **22**, 667, 749. Verbindungen mit Benzanilin: Francis, Ludlam, *P. Ch. S.*, Nr. 253. — Das Semicarbazon schmilzt bei 197—198° (T.).

S. 143, Z. 2 v. u. statt: „eines Gemenges von α-toluylsaurem Calcium und essigsaurem Calcium" lies: „von gleichen Theilen Phenylessigsäure und essigsaurem Baryum".

Base $C_{32}H_{36}N_6$. *B.* Entsteht neben Dimethyldiphenylpyrazin u. a. Producten aus dem Bromirungsproduct des Phenylacetons (s. o.) und alkoholischem Ammoniak (Kolb, *A.* **291**, 271). — Blättchen aus Aether. Schmelzp.: 225°. Ziemlich schwer löslich in Aether und Benzol. — $C_{32}H_{36}N_6.3HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 234—235°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{32}H_{36}N_6.3HCl)_2 3PtCl_4 + 3H_2O$. Rothgelbe Prismen. Schmelzp.: 228° (unter Zersetzung). — $C_{32}H_{36}N_6.3HCl.3AuCl_3$. Rhombische Krystalle. Schmilzt bei 165—166° unter Braunfärbung. — Pikrat. Schmelzp.: 165—166°.

Base C_9H_9ON = $C_6H_5.CH.C.CH_3$ / $N—O$ (?). *B.* Entsteht neben Dimethyldiphenylpyrazin u. s. w. aus dem Bromirungsproduct des Phenylacetons (vgl. oben) und alkoholischem Ammoniak (K., *A.* **291**, 273). — Blätter aus Benzol. Schmelzp.: 89—90°.

***Methylbenzylketoxim** $C_9H_{11}ON$ = $CH_3.C(:N.OH).CH_2.C_6H_5$ (*S. 144, Z. 7 v. o.*). — Das *Chlorhydrat wird durch Wasser sofort dissociirt (Fulda, *M.* **23**, 915).

Methyldinitrobenzylketon $C_9H_8O_5N_2$ = $(NO_2)_2C_6H_3.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Dinitrophenyl-Diacetylmethan (Spl. zu Bd. III, S. 273) mit Anilin (Muttelet, *Bl.* [3] **19**, 74). — Schmelzp.: 73—75°.

1¹-Amino-Phenylaceton $C_9H_{11}ON$ = $C_6H_5.CH(NH_2).CO.CH_3$. *B.* Bei der Reduction von 1¹-Isonitrosophenylaceton (Hptw. Bd. III, S. 268) mit Zinn + Salzsäure (Kolb, *A.* **291**, 268). — Beim Versetzen der wässerigen Lösung des Hydrochlorids mit Natronlauge oder Natriumacetat scheidet sich 3,6-Dimethyl-2,5-Diphenylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 1041) aus; beim Destilliren mit Natronlauge tritt auch NH_3 und Benzaldehyd auf. — $C_9H_{11}ON.HCl$. Säulchen. Schmelzp.: 208° (unter Zersetzung). — $(C_9H_{11}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelrothe Säulchen. Zersetzt sich bei 215°.

p-Methoxybenzylmethylketon *$CH_3.O.C_6H_4.CH_2.CO.CH_3$ s. Verbindung $C_{10}H_{12}O_2$, Spl. Bd. II, S. 498.*

Semicarbazon des Nitromethylpiperonylketons (vgl. Hptw. Bd. III, S. 144, Z. 27 v. o.) $C_{11}H_{12}O_5N_4$ = $CH_2:O_2:C_6H_3.CH_2.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.NO_2$. Aus siedendem Benzol farblose, glänzende Schuppen (Angeli, *R. A. L.* [5] **9** I, 43). — Schmelzp.: 151°.

Oxim des Nitromethylpiperonylketons $CH_2:O_2:C_6H_3.CH_2.C(:N.OH).CH_2.NO_2$ s. *Spl. Bd. II, S. 591, β-Nitrosit des Safrols.*

S. 144, Z. 6 v. u. muss die Structurformel lauten:

„$CH_2:O_2:C_6H_3.CH_2.C.CH:N$

$N.CH:C.CH_2.C_6H_3:O_2:CH_2$“.

2-Methyl-2-Benzyl-Tetramethylen-1,3-disulfon $C_{12}H_{16}O_4S_2$ = $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.SO_2}{CH_2.SO_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2.C_6H_5}$. *B.* Durch 12—14-stdg. Kochen von 2-Methyltetramethylen-1,3-Disulfon (Spl. Bd. I, S. 478) mit Benzylchlorid und Natriumäthylat in Alkohol (Autenrieth, Wolff, *B.* **32**, 1383). — Blättchen. Schmelzp.: 158°.

4) ****o-Acetotoluol, Methyl-o-Tolylketon*** $(CH_3)^1C_6H_4(CO.CH_3)^2$ (*S. 145, Z. 14 v. o.*). *B.* Aus o-Toluylsäurechlorid (Spl. Bd. II, S. 823) und Zinkmethyl (Spl. Bd. I, S. 853) (Klages, Lickroth, *B.* **32**, 1561). — Kp: 216° (corr.). D^{20}_4: 1,026. Liefert bei längerem Kochen mit Phosphorsäure Toluol.

S. 145, Z. 21—25 v. o. sind zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. II, S. 1660, Z. 18—21 v. o. und Spl. Bd. II, S. 968, Z. 20—19 v. u.

2²-Chlor-4-Aminoderivat, Chlormethyl-Aminotolylketon $C_9H_{10}ONCl$ = $NH_2.C_6H_3(CH_3).CO.CH_2Cl$ (Formelbild: Benzolring mit NH_2, $CO.CH_2Cl$, CH_3). *B.* Das Acetylderivat (s. u.) entsteht bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine CS_2-Lösung von Chloracetylchlorid und p-Acettoluid (Kunckell, *B.* **33**, 2647, 2649; D.R.P. 105199; *C.* **1900** I, 240). — Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_{11}H_{12}O_2NCl$ = $C_2H_3O.NH.C_6H_3(CH_3).CO.CH_2Cl$. Gelbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol (K., *B.* **33**, 2649).

Methyl-Oxytolylketon, o-Aceto-m-Kresol $C_9H_{10}O_2$ = $C_6H_3(CH_3)^1.(OH)^5.(CO.CH_3)^2$(?) *B.* Aus m-Kresol und Acetylchlorid in Gegenwart von sublimirtem Eisenchlorid (Nencki, Stoeber, *B.* **30**, 1770). — Krystalle. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

o-Aceto-m,m'-Dioxytoluol $C_6H_2(CH_3)^1(OH)_2^{3,5}(CO.CH_3)^2$ *ist wahrscheinlich das* Orcacetophenon, *Hptw. Bd. III, S. 146.*

5) ****m-Acetotoluol, Methyl-m-Tolylketon*** $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 145—146*). *B.* Aus m-Toluylsäurechlorid und Zinkmethyl (Klages, Lickroth, *B.* **32**, 1560). *Die von {Essner, Gossin (Bl. **42**, 95)} angegebene Bildungsweise ist zu streichen; vgl. Verley, Bl. [3] **17**, 909.* — Kp_{16}: ca. 110°. Kp_{760}: 220°. D^{20}_4: 0,986.

3²-Chlor-4-Aminoderivat, 3-Chloraceto-4-Aminotoluol $C_9H_{10}ONCl$ = $(CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^4(CO.CH_2Cl)^3$. *B.* Das Acetylderivat (s. u.) entsteht aus p-Acettoluid, Chloracetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2-Lösung (Kunckell, *B.* **33**, 2649). — Schmelzp.: 136°.

Acetylderivat $C_{11}H_{12}O_2NCl$ = $CH_3.C_6H_3(NH.C_2H_3O).CO.CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und p-Acettoluid in CS_2-Lösung mittels $AlCl_3$ (K., *B.* **33**, 2648). — Nadeln. Schmelzp.: 180—181°. Geht beim Kochen mit Kalilauge in p-Methylindoxyl bezw. in p,p-Dimethylindigo über.

***3-Aceto-6-Oxytoluol, m-Aceto-o-Kresol** $C_9H_{10}O_2$ = $(CH_3)^1C_6H_3(OH)^6(CO.CH_3)^3$ (*S. 146, Z. 4 v. o.*). *B.* Bei Einwirkung von sublimirtem Eisenchlorid auf ein Gemisch von o-Kresol und Acetylchlorid (Nencki, Stoeber, *B.* **30**, 1770).

3-Aceto-4-Oxytoluol, Aceto-p-Kresol $C_9H_{10}O_2$ = $(CH_3)^1C_6H_3(OH)^4(CO.CH_3)^3$. Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **32**, 40.

Das S. 146, Z. 8 v. o. aufgeführte Orcacetophenon *kann nicht ein Derivat des m-Acetotoluols sein, sondern ist höchstwahrscheinlich* **o-Aceto-m,m'-Dioxytoluol**, *vgl. oben sub Nr. 4.*

6) ****p-Acetotoluol, Methyl-p-Tolylketon*** $(CH_3)^1C_6H_4(CO.CH_3)^4$ (*S. 146—147*). *B.* Durch tropfenweises Zusetzen von Acetylchlorid zu einem Gemenge von Toluol und $AlCl_3$ unter Eiskühlung und Evacuiren des Gefässes; Temperatur der Mischung: + 5° bis 10° (Verley, *Bl.* [3] **17**, 909). — Zur *Darst.* vgl. auch Sorge, *B.* **35**, 1069. — Kp_{18}: 168°. Kp_{760}: 215°. D^0: 1,021 (V.). Kp_{17}: 113°. Kp_{760}: 219° (Klages, Lickroth, *B.* **32**, 1557; Kl., *B.* **35**, 2247). Kp_{12}: 94°. Kp_{21}: 100° (Boeseken, *R.* **16**, 313). — Verbindung mit Phosphorsäure $C_9H_{10}O.H_3PO_4$. Krystalle. Schmelzp.: 90° (K., L.).

4²-Chlorderivat, Chlormethyl-p-Tolylketon C_9H_9OCl = $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (Kunckell, *B.* **30**, 578; Collet, *Bl.* [3] **17**, 507; vgl. Ryan, *B.* **31**, 2132). — Nadeln. Schmelzp.: 67° (K.); 55,5°

bis 56°. Kp: 260—263° (C.). Schmelzp.: 55—56°. Kp: 260—265° (unter partieller Zersetzung) (R.). Leicht löslich in Alkohol. Liefert durch Oxydation Terephtalsäure.

4²-Bromderivat, Brommethyl-p-Tolylketon $C_9H_9OBr = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2Br$. *B.* Durch Zutropfenlassen von Brom zur Lösung von Methyl-p-Tolylketon in der fünffachen Menge Eisessig; man lässt über Nacht stehen und erwärmt dann ½ Stunde auf dem Wasserbade (K., *B.* **30**, 577; vgl. VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 909). Aus Toluol und Bromacetylbromid in Gegenwart von $AlCl_3$ (K., *B.* **30**, 1713). — Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 48° bis 50° (K.); 51° (V.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Tolylglyoxylsäure, bei weitergehender Oxydation Terephtalsäure.

***4²,4²-Dibromderivat, Dibrommethyl-p-Tolylketon** $C_9H_8OBr_2 = CH_3.C_6H_4.CO.CHBr_2$ (*S. 146*). *B.* Durch Behandeln von Methyl-p-Tolylketon in Chloroformlösung mit 2 Mol.-Gew. Brom in der Kälte (V., *Bl.* [3] **17**, 909). — Schmelzp.: 99°. Schwer löslich in Alkohol.

Jodmethyl-p-Tolylketon $C_9H_9OJ = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2J$. *B.* Aus der entsprechenden Chlorverbindung (S. 116) durch KJ (C., *C. r.* **128**, 313). — Farblose Nadeln. Schmelzpunkt: 40—41°. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol.

Aminomethyl-p-Tolylketon, p-Tolacylamin $C_9H_{11}ON = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.NH_2$. *B.* Durch Kochen von p-Tolacylphtalamidsäure (s. u.) mit 4 Thln. conc. Salzsäure (RYAN, *B.* **31**, 2133). — Die freie Base zersetzt sich sofort unter Röthung. — $C_9H_{11}ON.HCl$. Nädelchen (aus Alkohol), die bei 206° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Reducirt FEHLING'sche Lösung sofort. — $(C_9H_{11}ON.HCl)_2PtCl_4$. Prismen aus Wasser. Schmelzpunkt: 206°. — $C_9H_{11}ON.HAuCl_4$. Nadeln. Schmelzp.: 167°. — Pikrat $C_9H_{11}ON.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 176°.

Anilinomethyl-p-Tolylketon $C_{15}H_{15}ON = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.NH.C_6H_5$. Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 118—120° (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 508).

p-Tolacylphtalamidsäure $C_{17}H_{15}O_4N = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Lösen von p-Tolacylphtalimid (s. u.) in alkoholischer Kalilauge (RYAN, *B.* **31**, 2133). — Schmelzp.: 165°. — Kupfersalz. Blaue, krystallinische Masse. — $Ag.C_{17}H_{14}O_4N$. Weisse, krystallinische Masse.

p-Tolacylphtalimid $C_{17}H_{13}O_3N = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.N:C_8H_4O_2$. *B.* Durch Erhitzen von Chlormethyl-p-Tolylketon (S. 116) mit Phtalimidkalium auf 160° (R., *B.* **31**, 2132). — Oktaëderähnliche Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 175—176°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heissem Eisessig.

Methyl-p-Tolylketon-Hydrazon $C_9H_{12}N_2 = CH_3.C(:N.NH_2).C_6H_4.CH_3$. Gelbe, rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 131—132°. Löslich in Alkohol und Aether (SORGE, *B.* **35**, 1070).

Methyl-p-Tolylketon-Brenzkatechinkohlensäurehydrazon $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_4(OH).O.CO.NH.N:C(CH_3).C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Methyl-p-Tolylketon und Brenzkatechinkohlensäurehydrazid bei Gegenwart von Eisessig (EINHORN, ESCALES, *A.* **317**, 195). — Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 185—186°. Löslich in Alkalilauge.

Methyl-p-Tolylketon-Resorcinkohlensäurehydrazon $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_4(OH).O.CO.NH.N:C(CH_3).C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Methyl-p-Tolylketon und Resorcinkohlensäurehydrazid in der sechsfachen Menge Eisessig bei Wasserbadtemperatur (E., E., *A.* **317**, 199). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 182°.

Methyl-p-Tolylketon-Hydrochinonkohlensäurehydrazon $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_4(OH).O.CO.NH.N:C(CH_3).C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Methyl-p-Tolylketon und Hydrochinonkohlensäurehydrazid in der sechsfachen Menge Eisessig bei Wasserbadwärme (E., E., *A.* **317**, 203). — Glasglänzende Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 208—209°.

Methyl-p-Tolylketon-Semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3 = CH_3.C(:N.NH.CO.NH_2).C_6H_4.CH_3$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 204—205°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol (SORGE, *B.* **35**, 1070).

Acetat des Oxymethyl-p-Tolylketons, p-Toluylcarbinolacetat $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Durch Einwirkung von Kaliumacetat auf Jodmethyl-p-Tolylketon (s. o.) (COLLET, *C. r.* **128**, 313) oder Chlormethyl-p-Tolylketon (S. 116) (C., *Bl.* [3] **17**, 508). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 82—83,5°.

Di-p-tolacylselenid, Seleno-Methyl-p-tolylketon $C_{18}H_{18}O_2Se = (CH_3.C_6H_4.CO.CH_2)_2Se$. *B.* Durch Reduction des Dichlorseleno-Methyl-p-tolylketons (s. u.) entweder mit Zinkstaub in CS_2-Lösung oder mit Selencyankalium in alkoholischer Lösung (KUNCKELL, ZIMMERMANN, *A.* **314**, 291). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 103°. Sehr wenig löslich in verdünntem, löslich in 90%igem Alkohol, sehr leicht löslich in Aether und Benzol.

Dichlorseleno-Methyl-p-tolylketon $C_{18}H_{18}O_2Cl_2Se = (CH_3.C_6H_4.CO.CH_2)_2SeCl_2$. *B.* Aus $SeCl_4$ und Methyl-p-Tolylketon in Aether (K., Z., *A.* **314**, 290). — Weisse, filzige

Masse. Schmelzp.: 132° (aus Chloroform). Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt beim 12-stdg. Erhitzen im Einschmelzrohr auf 180° in Selen und Chlormethyl-p-Tolylketon (S. 116).

Dibromseleno-Methyl-p-tolylketon $C_{18}H_{18}O_2Br_2Se = (CH_3.C_6H_4.CO.CH_2)_2SeBr_2$. Nadeln. Schmelzp.: 112° (K., Z., *A.* **314**, 292).

Dichlortelluro-Methyl-p-tolylketon $C_{18}H_{18}O_2Cl_2Te = (CH_3.C_6H_4.CO.CH_2)_2TeCl_2$. *B.* Aus Methyl-p-Tolylketon und $TeCl_4$ in absolutem Aether (RUST, *B.* **30**, 2834). — Nadeln. Schmilzt bei 200° unter Grünfärbung.

Derivate von Acetotoluolen (Methyltolylketonen) unbekannter Stellung.

x-Aceto-4-Acetaminotoluol $C_{11}H_{13}O_2N = (CH_3)^1C_6H_3(NH.C_2H_3O)^4(CO.CH_3)^{2\,oder\,3}$. *B.* Beim anhaltenden Kochen von Acetyl-p-Toluidin mit Eisessig und syrupöser Phosphorsäure (KÖHLER, D.R.P. 56971; *Frdl.* **III**, 22). — Schmelzp.: 105°.

x-Chloraceto-2-Aminotoluol $C_9H_{10}ONCl = (CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^2(CO.CH_2Cl)^x$. *B.* Das Acetylderivat (s. u.) entsteht durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine CS_2-Lösung von Chloracetylchlorid auf o-Acettoluid (KUNCKELL, *B.* **33**, 2650; D.R.P. 105199; *C.* **1900 II**, 240). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 75°. — $C_9H_{10}ONCl.HCl$. Zersetzt sich bei ca. 170°.

Acetylderivat $C_{11}H_{12}O_2NCl = CH_3.C_6H_3(NH.C_2H_3O).CO.CH_2Cl$. Nadeln. Schmelzpunkt: 160° (K.).

x-Chloraceto-x-Nitro-2-Acetaminotoluol $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl = (CH_3)^1C_6H(NH.C_2H_3O)^2(NO_2)^x(CO.CH_2Cl)^x$. *B.* Durch Nitriren von x-Chloraceto-2-Acetaminotoluol (Schmelzp.: 160°) (s. o.) (K., *B.* **33**, 2650). — Krystalle. Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Acetat des x-Oxyaceto-2-Acetaminotoluols $C_{13}H_{15}O_4N = CH_3.CO.O.CH_2.CO.C_6H_3(CH_3).NH.C_2H_3O$. *B.* Man kocht x-Chloraceto-2-Acetaminotoluol (Schmelzp.: 160°) (s. o.) mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung 5—6 Stunden (K., *B.* **33**, 2649). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 90°.

Benzoat des x-Oxyaceto-2-Acetaminotoluols $C_{18}H_{17}O_4N = C_6H_5.CO.O.CH_2.CO.C_6H_3(CH_3).NH.C_2H_3O$. *B.* Analog dem Acetat (s. o.) (K., *B.* **33**, 2650). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 130°.

3. *Ketone $C_{10}H_{12}O$ (*S. 147—152*).

1) ****Propylphenylketon, Butyrophenon*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ (*S. 147—148*). Zur *Darst.* vgl. SORGE, *B.* **35**, 1073.

1^2-Brombutyrophenon $C_{10}H_{11}OBr = C_6H_5.CO.CHBr.C_2H_5$. *B.* Aus 200 g Benzol, 50 g Brombutyrylchlorid und 80 g $AlCl_3$ (COLLET, *Bl.* [3] **15**, 1100). — Flüssig. Kp_{20}: 154° bis 158°. D^{18}: 1,35.

p-Aminobutyrophenon $C_{10}H_{13}ON = NH_2.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Das Acetylderivat (s. u.) entsteht durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine CS_2-Lösung von Acetanilid und Butyrylchlorid (KUNCKELL, *B.* **33**, 2643). — $C_{10}H_{13}ON.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 178°. — Sulfat. Schmelzp.: 216°.

Acetylderivat $C_{12}H_{15}O_2N = C_2H_3O.NH.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CH_3$. Nadeln. Schmelzpunkt: 142° (K., *B.* **33**, 2643).

1^2-Anilinobutyrophenon $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5.CO.CH(NH.C_6H_5).C_2H_5$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von 20 g 1^2-Brombutyrophenon (s. o.) mit 16 g Anilin und 15 g Alkohol (C., *Bl.* [3] **15**, 1101). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 85—86°. — $C_{16}H_{17}ON.HCl$. Pulver.

1^2-Toluidinobutyrophenon $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5.CO.CH(NH.C_7H_7).C_2H_5$. a) o-Toluidoderivat. *B.* Analog dem Anilinderivat (s. o.) (C.). — Blättchen. Schmelzp.: 91°.

b) p-Toluidoderivat. Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 96° (C.).

1,3-4-Xylidinobutyrophenon $C_{18}H_{21}ON = C_2H_5.CH[NH.C_6H_3(CH_3)_2].CO.C_6H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 106—107°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (C., *Bl.* [3] **17**, 78).

Naphtylaminobutyrophenon $C_{20}H_{19}ON = C_2H_5.CH(NH.C_{10}H_7).CO.C_6H_5$. a) α-Derivat. Gelbes, amorphes Pulver. Schmelzp.: gegen 137—138° (C., *Bl.* [3] **17**, 78).

b) β-Derivat. Nadeln. Schmelzp.: 151—152° (C.).

Semicarbazon des Butyrophenons $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5.C(:N.NH.CO.NH_2).C_3H_7$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 188° (SORGE, *B.* **35**, 1074).

Oxim des Butyrophenons $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5.C(:N.OH).C_3H_7$. Zerfliessliche Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 49—50° (S., *B.* **35**, 1073).

*Oxy-Propylphenylketon $C_{10}H_{12}O_2$ (*S. 147—148*). c) *4-Oxyderivat, p-Butyrylphenol $HO.C_6H_4.CO.C_3H_7$ (*S. 148, Z. 24 v. u.*). **Aethyläther, p-Butyrylphenetol** $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.CO.C_3H_7$. *B.* Aus Butyrylchlorid, Phenetol und $AlCl_3$ in Petroleumäther bei —5° (KLAGES, *B.* **35**, 2266). — Krystalle. Kp_{23}: 173—174°.

d) 1²-Oxyderivat $C_6H_5.CO.CH(OH).C_2H_5$. **Acetylderivat, 1²-Acetoxybutyrophenon, Aethylbenzoylcarbinolacetat** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5.CO.CH(O.CO.CH_3).C_2H_5$. *B.* Aus 1²-Brombutyrophenon (S. 118) und Kaliumacetat (C., *C. r.* **125**, 354). — Gelbes, aromatisch riechendes Oel. Kp_{25-30}: 164—170°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

2,3,4-Trioxybutyrophenon $C_{10}H_{12}O_4 = C_3H_7.CO.C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus Pyrogallol und n-Buttersäure durch Erhitzen in Gegenwart eines Condensationsmittels (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 49149, 50451; *Frdl.* **II**, 482, 483). — Gelbliche Nadeln. Die lufttrockene Substanz schmilzt unter Wasserabgabe bei 76—80°, die wasserfreie bei 100°.

2) ****Aethylbenzylketon*** $C_6H_5.CH_2.CO.C_2H_5$ (*S. 148*). Liefert mit Benzalanilin ein Additionsproduct vom Schmelzp.: 161°; dasselbe kann in zwei Modificationen von den Schmelzpunkten 136° und 173° umgewandelt werden (FRANCIS, LUDLAM, *P. Ch. S.* Nr. 253).

3) ****Methylphenäthylketon, Benzylaceton*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ (*S. 148—150*). *B.* Aus Benzylacetessigester $CH_3.CO.CH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$ mittels alkoholischer Natronlauge (GUARESCHI, CONTI, *C.* **1901 I**, 581). Entsteht neben Dibenzylaceton (S. 174) durch Verseifen der öligen Antheile aus dem Benzylirungsproduct des Acetondicarbonsäureesters (FICHTER, SCHIESS, *B.* **34**, 1999). — Kp: 233—235° (G., C.); 236° (F., SCH.).

S. 149, Z. 1 v. o. statt: „Zerfällt mit" lies: „Letzteres zerfällt mit".

S. 149, Z. 30 v. o. statt: „Dihydromethylcumaron" lies: „2-Methyl-2,3-Dihydrobenzopyran (Spl. Bd. II, S. 693)".

***Nitrophenylmilchsäuremethylketon** $C_{10}H_{11}O_4N = NO_2.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ (*S. 149*). a) *o-Nitroverbindung (*S. 149*). Ueber Verwendung der wasserlöslichen Bisulfitverbindung zur Erzeugung von Indigo auf der Faser vgl.: KALLE & Co., D.R.P. 73377; *Frdl.* **III**, 286.

o-Hydroxylaminophenylmilchsäuremethylketon $C_{10}H_{13}O_3N = HO.NH.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei der Reduction von o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon (s. o.) mit Zinkstaub in Salmiaklösung (KALLE & Co., D.R.P. 89978; *Frdl.* **IV**, 48). — Nadeln. Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Alkohol und verdünnnten Säuren, schwerer in Benzol, Aether und Wasser.

1(?), 3, 3-Trisäthylthio-1-Phenylbutan (**Benzalacetonsesquiäthylmercaptol**) $C_{16}H_{26}S_3 = CH_3.C(S.C_2H_5)_2.CH_2.CH(S.C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Aus Benzalaceton (S. 130) und Aethylmercaptan durch Einwirkung von Chlorzink in Eisessiglösung (POSNER, *B.* **34**, 1401). — Oxydirt sich glatt zu dem entsprechenden Trisulfon (s. u.).

1(?),3,3-Trisäthylsulfon-1-Phenylbutan $C_{16}H_{26}O_6S_3 = CH_3.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_2.CH(SO_2.C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation des Benzalacetonsesquimercaptols (s. o.) mit $KMnO_4$ in wässeriger Lösung (P., *B.* **34**, 1401). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 154°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Wird durch Brom nicht angegriffen.

1(?),3,3-Trisisoamylthio-1-Phenylbutan (**Benzalacetonsesquiisomylmercaptol**) $C_{25}H_{44}O_6S_3 = CH_3.C(S.C_5H_{11})_2.CH_2.CH(S.C_5H_{11}).C_6H_5$. *B.* Aus Benzalaceton (S. 130) und Isoamylmercaptan durch Condensation mittels HCl in Eisessig (P., *B.* **35**, 805). — Hellgelbes Oel. Bei Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht eine ölige Mischung von Mono- und Trisulfon.

1(?)-Phenylsulfon-1-Phenylbutanon(3) (**Benzalaceton-Ketomonophenylsulfon**) $C_{16}H_{16}O_3S = CH_3.CO.CH_2.CH(SO_2.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von Benzalaceton (S. 130) mit Phenylmercaptan und Oxydation des entstehenden Oeles mit $KMnO_4$; von dem gleichzeitig entstehenden 1(?),3,3-Trisphenylsulfon-1-Phenylbutan (s. u.) trennt man durch Auskochen des Reactionsproductes mit viel Wasser, worin das Monosulfon löslich ist (P., *B.* **35**, 806). — Nadeln (aus viel Wasser). Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

1(?),3,3-Trisphenylsulfon-1-Phenylbutan $C_{28}H_{26}O_6S_3 = CH_3.C(SO_2.C_6H_5)_2.CH_2.CH(SO_2.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von Benzalaceton (S. 130) und Phenylmercaptan mit Salzsäuregas und Chlorzink und darauffolgende Oxydation des entstehenden Oeles mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 806). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 168°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

1(?)-p-Tolylsulfon-1-Phenylbutanon(3) $C_{17}H_{18}O_3S = CH_3.CO.CH_2.CH(SO_2.C_7H_7).C_6H_5$. *B.* Aus Benzalaceton (S. 130) und p-Toluolsulfinsäure in Alkohol (REIMER, *Bryn Mawr Coll. Monogr. I*, Nr. 2, S. 26). — Weisse Nädelchen (aus Alkohol). Ziemlich löslich in heissem Alkohol und heissem Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol entsteht das Phenylhydrazinsalz der p-Toluolsulfinsäure, das Phenylhydrazon des Benzalacetons und das 1,5-Diphenyl-3-Methylpyrazolin.

1(?),3,3-Trisbenzylthio-1-Phenylbutan $C_{31}H_{32}S_3 = CH_3.C(S.C_7H_7)_2.CH_2.CH(S.C_7H_7).C_6H_5$. Hellgelbes Oel (P., *B.* **35**, 804).

1(?),3,3-Trisbenzylsulfon-1-Phenylbutan $C_{31}H_{32}O_6S_3 = CH_3.C(SO_2.C_7H_7)_2.CH_2.CH(SO_2.C_7H_7).C_6H_5$. Mikroskopische Krystalle (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 112—113° (P.).

4) ****Isopropylphenylketon*** $C_6H_5.CO.CH(CH_3)_2$ (*S. 150*). *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus Benzaldehyd, Bromisobuttersäureester und Zink (Dain, *Ж.* **28**, 164). Durch Oxydation von 2,2-Dimethyl-3-Phenylpropandiol(1,3) (Reik, *M.* **18**, 600). Durch Erhitzen von Acetophenon (S. 90—91) mit CH_3J und gepulvertem Aetzkali auf 100° (Nef, *A.* **310**, 318). — Beim Erhitzen mit CH_3J + KOH auf 100° entsteht Tert. Butylphenylketon (S. 123).

Bromisopropyl-Phenylketon $C_{10}H_{11}OBr = C_6H_5.CO.C_3H_6Br$. *B.* Durch Bromiren von Isopropylphenylketon (Collet, *Bl.* [3] **17**, 78). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{30}: 146° bis 148°. D^0: 1,379.

Anilinoisopropylphenylketon $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5.CO.C(NH.C_6H_5)(CH_3)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 136—137° (C., *Bl.* [3] **17**, 79). — $C_{16}H_{17}ON.HCl$. Weisses, durch warmes Wasser zersetzliches Pulver.

Acetat des Oxyisopropylphenylketons, Dimethyl-Benzoylcarbinolacetat $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5.CO.C(O.CO.CH_3)(CH_3)_2$. Gelbes, angenehm riechendes Oel. Kp_{15-20}: 135—140°. Unlöslich in Wasser (Collet, *C. r.* **125**, 355).

Oxyisopropyl-Oxyphenylketon $C_{10}H_{12}O_3 = HO.C_6H_4.CO.C(CH_3)_2.OH$. *B.* Durch 5—6-stdg. Kochen von 20 Thln. Phenol, 200 Thln. Aceton, 30 Thln. Chloroform und 45 Thln. Aetznatron (Link, D.R.P. 80986; *Frdl.* **IV**, 105). — Krystalle (aus Wasser oder verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 97—98°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

5) ****Aethyl-p-Tolylketon, 4-Propionyltoluol*** $(CH_3)^1C_6H_4(CO.C_2H_5)^4$ (*S. 150*). *B.* Analog dem Aethyl-o-Tolylketon (S. 121) (Blaise, *C. r.* **133**, 1218). Durch Zutropfen einer Mischung von je 100 g Toluol und Propionsäurechlorid (Spl. Bd. I, S. 164) zu 150 g mit CS_2 überschüttetem $AlCl_3$ (Klages, *B.* **35**, 2252). — Oel. Kp_{24}: 125°. Kp_{760}: 238—239°. $D^{14}{}_4$: 0,988.

*S. 150, Z. 22 v. u. statt: „G. 21, 95" lies: „G. **21** I, 95".*

α-Bromäthyl-p-Tolylketon, p-α-Brompropionyltoluol $C_{10}H_{11}OBr = CH_3.C_6H_4.CO.CHBr.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von 70 g $AlCl_3$ auf 50 g α-Brompropionsäurechlorid (Spl. Bd. I, S. 174) und 200 g Toluol (Collet, *C. r.* **125**, 305). — Blättchen. Schmelzp.: 76—77°. Kp_{20}: 160—162°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

α-Jodäthyl-p-Tolylketon $C_{10}H_{11}OJ = CH_3.C_6H_4.CO.CHJ.CH_3$. *B.* Aus der entsprechenden Bromverbindung (s. o.) durch KJ (C., *C. r.* **128**, 313). — Blättchen. Schmelzpunkt: 102—103°. Leicht löslich in CS_2, Aether und siedendem Alkohol, schwer in kaltem.

α-Anilinoäthyl-p-Tolylketon $C_{16}H_{17}ON = CH_3.C_6H_4.CO.CH(NH.C_6H_5).CH_3$. *B.* Durch Einwirkung einer alkoholischen Anilinlösung auf p-α-Brompropionyltoluol (s. o.) (C., *C. r.* **125**, 305). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 104—105°. Löslich in Alkohol.

Oxim des p-Propionyltoluols $C_{10}H_{13}ON = CH_3.C_6H_4.C(:N.OH).C_2H_5$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 89—90° (Klages, *B.* **35**, 2252).

Acetat des α-Oxyäthyl-p-Tolylketons, Methyl-p-Tolylcarbinolacetat $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO.CH(O.CO.CH_3)CH_3$. *B.* Durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat auf α-Jodäthyl-p-Tolylketon (s. o.) (Collet, *C. r.* **128**, 313). — Schmelzpunkt: 106°.

6) ****p-Tolylaceton*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO.CH_3$ (*S. 150*). *B.* Durch Einwirkung von HgO oder $AgNO_3$ auf das Jodhydrin des p-Methoäthenyltoluols (Tiffeneau, Privatmitth.).

*S. 150, Z. 13 v. u. statt: „G. 21, 100" lies: „G. **21** I, 100".*

7) ****p-Acetoäthylbenzol*** $C_2H_5.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 150—151*). Kp_{23}: 130°. Kp_{760}: 236°. $D^{20}{}_4$: 0,991 (Klages, Lickroth, *B.* **32**, 1558). — Verbindung mit Phosphorsäure $C_{10}H_{12}O.H_3PO_4$. Zerfliessliche Krystalle. Schmelzp.: ca. 30° (K., L.).

Chloracetoäthylbenzol $C_{10}H_{11}OCl = C_2H_5.C_6H_4.CO.CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetylchlorid (Spl. Bd. I, S. 168), Aethylbenzol (Spl. Bd. II, S. 18) und $AlCl_3$ in Benzol (Kunckell, Koritzky, *B.* **33**, 3261). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 37—39°.

Oxim des p-Acetoäthylbenzols $C_{10}H_{13}ON = C_2H_5.C_6H_4.C(:N.OH).CH_3$. Tafelförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 82—83° (Klages, *B.* **35**, 2250).

8) ****4-Aceto-1,2-Xylol, Methyl-o-Xylylketon*** $(CH_3)_2{}^{1,2}C_6H_3(CO.CH_3)^4$ (*S. 151*). *B.* Beim Erhitzen von Fenchon (Hptw. Bd. III, S. 505—506) mit conc. Schwefelsäure

auf 80° (MARSH, *Soc.* **75**, 1058). — Verbindung mit Phosphorsäure $C_{10}H_{12}O.H_3PO_4$. Schmelzp.: 97° (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1560).

Chlormethyl-o-Xylylketon $C_{10}H_{11}OCl = (CH_3)_2C_6H_3.CO.CH_2Cl$. *B.* Aus o-Xylol (Spl. Bd. II, S. 18) und Chloracetylchlorid (Spl. Bd. I, S. 168) in Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, *B.* **30**, 1713). — Nadeln. Schmelzp.: 73—74°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

9) ****4-Aceto-1,3-Xylol, Methyl-m-Xylylketon*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3(CO.CH_3)^4$ (*S. 151 152*). *B.* Ein Gemenge von Xylol und $AlCl_3$ wird unter Kühlen mit Eis tropfenweise mit Acetylchlorid versetzt, während der Kolben evacuirt wird (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 910). — *Darst.* Man überdeckt 100 g sublimirtes $FeCl_3$ mit CS_2 und lässt innerhalb $^3/_4$ Stunden ein Gemisch von 100 g m-Xylol (Spl. Bd. II, S. 18) mit 75 g Acetylchlorid zutropfen (MEISSEL, *B.* **32**, 2420). — Oel. Kp: 227—228°. D^{15}: 1,0121 (M.). Kp_{13}: 110°. Kp_{760}: 222° (V.). Kp_{18}: 125° (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1562). Kp_{12}: 108° (K., *B.* **35**, 2248). Liefert beim Kochen mit Phosphorsäure m-Xylol. — Verbindung mit Schwefelsäure $C_{10}H_{12}O + H_2SO_4$ (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 355). — Verbindung mit Phosphorsäure $C_{10}H_{12}O.H_3PO_4$. Schmelzp.: 104—105°. Leicht löslich in Aether. Zerfliesst langsam an der Luft (K., L.).

Chlormethyl-m-Xylylketon $C_{10}H_{11}OCl = (CH_3)_2C_6H_3.CO.CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetylchlorid (Spl. Bd. I, S. 168) und m-Xylol (Spl. Bd. II, S. 18) in Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, *B.* **30**, 579). — Blätter. Schmelzp.: 62—63°. Leicht löslich in Alkohol.

4-Aceto-5-Brom-1,3-Xylol $C_{10}H_{11}OBr = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2Br^5(CO.CH_3)^4$. *B.* Durch Einwirkung von Acetylchlorid und $AlCl_3$ auf 5-Brom-m-Xylol (Spl. Bd. II, S. 33) in CS_2 (NOYES, *Am.* **20**, 801). — Oel. Kp: 272—276°.

4-Aceto-5-Jod-1,3-Xylol $C_{10}H_{11}OJ = (CH_3)_2C_6H_2J.CO.CH_3$. *B.* Aus 5-Jod-m-Xylol (Spl. Bd. II, S. 38) durch Einwirkung von Acetylchlorid + $AlCl_3$ (N., *Am.* **20**, 803). — Kp_{25}: 171°. Kp_{760}: 295—298°.

Dichlorseleno-Methyl-m-xylylketon $C_{20}H_{22}O_2Cl_2Se = [(CH_3)_2C_6H_3.CO.CH_2]_2SeCl_2$. *B.* Aus Methyl-m-Xylylketon und $SeCl_4$ in Aether (KUNCKELL, ZIMMERMANN, *A.* **314**, 292). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 128°.

Dichlortelluro-Methyl-m-xylylketon $C_{20}H_{22}O_2Cl_2Te = [(CH_3)_2C_6H_3.CO.CH_2]TeCl_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Tellurtetrachlorid und 2 Mol.-Gew. Methyl-m-Xylylketon in ätherischer Lösung (ROHRBAECH, *A.* **315**, 17). — Weisse Nädelchen (aus Chloroform). Schmelzpunkt: 180°.

10) ****2-Aceto-1,4-Xylol, Methyl-p-Xylylketon*** $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_3(CO.CH_3)^2$ (*S. 152*). *B.* Aus 75 g Acetylchlorid, 100 g p-Xylol und 60 g $AlCl_3$ in CS_2-Lösung (GUERBET, *C. r.* **125**, 35). Kp_{18}: 112°. Kp_{760}: 232—233° (corr.) (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1300). — Verbindung mit Phosphorsäure $C_{10}H_{12}O.H_3PO_4$. *B.* Durch Eintragen des Ketons in syrupöse Phosphorsäure. — Krystalle. Schmelzp.: 82—83°. Schwer löslich in kaltem Aether. Liefert bei 6—8-stdg. Kochen geringe Mengen p-Xylol (K., A.).

Chlormethyl-p-Xylylketon $C_{10}H_{11}OCl = (CH_3)_2C_6H_3.CO.CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und p-Xylol in Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, *B.* **30**, 579; COLLET, *Bl.* [3] **17**, 509). — Nädelchen. Schmelzp.: 32° (K.); 31—32° (C.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Trimellithsäure.

11) ***Aethyl-o-Tolylketon*** $(CH_3)^1C_6H_4(CO.C_2H_5)^2$. *B.* Das Additionsproduct aus o-Tolunitril und Aether-Magnesiumäthyljodid wird mit Wasser zersetzt (BLAISE, *C. r.* **133**, 1218). — Kp: 219—221°. — Das Semicarbazon schmilzt bei 173°.

12) ***Aethyl-m-Tolylketon*** $(CH_3)^1C_6H_4(CO.C_2H_5)^3$. **Propionyl-p-Kresol** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)^1C_6H_3(OH)^4(CO.C_2H_5)^3$. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 41.

Derivate von Ketonen $C_{10}H_{12}O$ unbekannter Stellung. **x-Aceto-4-Acetamino-1,3-Xylol** $C_{12}H_{15}O_2N = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NH.C_2H_3O)^4(CO.CH_3)^x$. *B.* Beim andauernden Kochen von a-m-Acetxylid mit Eisessig und syrupöser Phosphorsäure (KÖHLER, D.R.P. 56971; *Frdl.* **III**, 22). — Nadeln. Schmelzp.: 119°.

x-Chloraceto-4-Amino-1,3-Xylol $C_{10}H_{12}ONCl = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NH_2)^4(CO.CH_2Cl)^x$. *B.* Das Acetylderivat (s. u.) entsteht durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine CS_2-Lösung von Chloracetylchlorid und a-m-Acetxylid (KUNCKELL, *B.* **33**, 2651). — Krystalle. Schmelzpunkt: 126°.

Acetylderivat $C_{12}H_{14}O_2NCl = (CH_3)_2C_6H_2(NH.C_2H_3O).CO.CH_2Cl$. Nadeln. Schmelzpunkt: 150° (K., *B.* **33**, 2650).

x-Chloraceto-x-Nitro-4-Acetamino-1,3-Xylol $C_{12}H_{13}O_4N_2Cl = (CH_3)_2C_6H(NO_2)(NH.C_2H_3O).CO.CH_2Cl$. *B.* Durch Nitriren des x-Chloraceto-4-Acetamino-1,3-Xylols (Schmelzp.: 150°) (S. 121) (K., *B.* **33**, 2651). — Feinkrystallinisch. Schmelzp.: 202°.

Acetat des x-Oxyaceto-4-Amino-1,3-Xylols $C_{12}H_{15}O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NH_2).CO.CH_2.O.CO.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 109° (K., *B.* **33**, 2651).

Benzoat des x-Oxyaceto-4-Amino-1,3-Xylols $C_{17}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NH_2).CO.CH_2.O.CO.C_6H_5$. Nädelchen. Schmelzp.: 118—119° (K., *B.* **33**, 2651).

x-α-Brompropionyl-2-Acetaminotoluol $C_{12}H_{14}O_2NBr = (CH_3)^1C_6H_3(NH.C_2H_3O)^2(CO.CHBr.CH_3)^x$. *B.* Entsteht aus α-Brompropionylbromid und o-Acettoluid unter der Einwirkung von $AlCl_3$ in zwei isomeren Formen, die sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol trennen lassen (Kunckell, *B.* **33**, 2653). — Schmelzp.: 158° bezw. 138°.

4. *Ketone $C_{11}H_{14}O$ (*S. 152—154*).

1) ***Butylphenylketon, Valerophenon*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ (*S. 152—153*).

$1^4,1^5$-Dioxyvalerophenon, 1-Benzoylbutandiol(3,4) $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Benzoyl-5-Chlorpentanolid(1,4) (Spl. Bd. II, S. 1043) mit Kalilauge (Haller, *C. r.* **132**, 1461). — Schmelzp.: 90—91°.

Semicarbazon $C_{12}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. Schmelzp.: 153—154° (H., *C. r.* **132**, 1461).

2) ***Isobutylphenylketon, Isovalerophenon*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 153*).

p-Oxyisovalerophenon $C_{11}H_{14}O_2 = HO.C_6H_4.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **32**, 42.

2,3,4-Trioxyisovalerophenon $C_{11}H_{14}O_4 = (HO)_3C_6H_2.CO.C_4H_9$. *B.* Aus Pyrogallol und Valeriansäure durch Erhitzen in Gegenwart eines Condensationsmittels (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 49149, 50451; *Frdl.* **II**, 482, 483). — Schwach gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 108°.

3) ***Isopropylbenzylketon*** $C_6H_5.CH_2.CO.CH(CH_3)_2$ (*S. 153*). *B.* Beim Verseifen von α-Phenacetylisobuttersäureäthylester mit siedender, wässeriger, 30%iger Kalilauge (Blaise, *C. r.* **132**, 480). — Kp: 234—235°.

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = C_6H_5.CH_2.C(:N.NH.CO.NH_2).CH(CH_3)_2$. Schmelzp.: 140° bis 141° (B., *C. r.* **132**, 480).

4) ***α-Methylbenzylaceton, 2-Benzylbutanon(3)*** $CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.C_6H_5$ (*S. 153*). *B.* Durch Reduction von Methyl-α-Benzaläthylketon (S. 132) mit Natriumamalgam in saurer Lösung, neben einer Verbindung vom Kp_9: 190—210°; Ausbeute: 60% der Theorie (Harries, Müller, *B.* **35**, 970). — Oel. Kp_{13}: 110—115°. Kp_{760}: 234°. D^{20}: 0,9751. n_D^{20}: 1,50698.

$2,2^1$-Dibromderivat, Dibromid des 2-Benzalbutanons(3) $C_{11}H_{12}OBr_2 = CH_3.CO.CBr(CH_3).CHBr.C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-α-Benzaläthylketon(3) (S. 132) und Brom in Eisessig (H., M., *B.* **35**, 970). — Schmelzp.: 61°. Unlöslich in Wasser. Leicht zersetzlich.

7) ***Methylcumylketon, p-Acetocumol*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 154*). Chlormethylcumylketon $C_{11}H_{13}OCl = (CH_3)_2CH.C_6H_4.CO.CH_2Cl$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 55—56° (Kunckell, Koritzky, *B.* **33**, 3262).

Dichlorseleno-Methylcumylketon $C_{22}H_{26}O_2Cl_2Se = [(CH_3)_2CH.C_6H_4.CO.CH_2]_2SeCl_2$. *B.* Aus Methylcumylketon und $SeCl_4$ in Aether bei gewöhnlicher Temperatur (Ku., Zimmermann, *A.* **314**, 293). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 119°.

Dichlortelluro-Methylcumylketon $C_{22}H_{26}O_2Cl_2Te = [(CH_3)_2CH.C_6H_4.CO.CH_2]_2TeCl_2$. Schmelzp.: 183° (Rohrbaech, *A.* **315**, 18).

8) ***Aethyl-m-Xylylketon, 4-Propionyl-1,3-Xylol*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3(CO.C_2H_5)^4$ (*S. 154*).

α-Brompropionyl-m-Xylol $C_{11}H_{13}OBr = (CH_3)_2C_6H_3.CO.CHBr.CH_3$. Gelbliches Oel. Kp_{21-25}: 160—163° (Collet, *C. r.* **125**, 306).

9) ***Aethyl-p-Xylylketon, 2-Propionyl-1,4-Xylol*** $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_3(CO.C_2H_5)^2$ (*S. 154*).

α-Brompropionyl-p-Xylol $C_{11}H_{13}OBr = (CH_3)_2C_6H_3.CO.CHBr.CH_3$. *B.* Aus α-Brompropionylchlorid, p-Xylol und $AlCl_3$ (Collet, *C. r.* **125**, 306). — Gelbliches Oel. Kp_{40-45}: 166—168°. Giebt mit Anilin ein bei 110—111° schmelzendes Anilid.

10) ***Methylpseudocumylketon, 5-Acetopseudocumol*** $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_2(CO.CH_3)^5$ (*S. 154*). *B.* Aus Pseudocumol und Acetylchlorid in Ligroïnlösung bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Klages, Allendorff, *B.* **31**, 1005). — Schmelzp.: 11° (v. Scherpenzeel, *R.* **20**, 330). Kp_{20}: 137—138°. Kp_{760}: 247—248°. D^{18}_4: 1,001 (K., A.). Durch Oxydation mit $KMnO_4$ unterhalb 15° entsteht Pseudocumylglyoxylsäure ohne Beimengung von Pseudo-

cumylglykolsäure (v. SCH.). — Verbindung mit Schwefelsäure $C_{11}H_{14}O + H_2SO_4$. *B.* Durch Lösen von Pseudocumylmethylketon in H_2SO_4 (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 355). — Verbindung mit Phosphorsäure $C_{11}H_{14}O.H_3PO_4$. Schmelzp.: 132—133°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Aether (K., A., *B.* **31**, 1301).

Oxim $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_2.C(:N.OH).CH_3$. Krystalle aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 85—86° (K., A., *B.* **31**, 1005).

Chlormethyl-Pseudocumylketon $C_{11}H_{13}OCl = (CH_3)_3C_6H_2.CO.CH_2Cl$. *B.* Aus Pseudocumol und Chloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, *B.* **30**, 1713). — Blättchen. Schmelzp.: 76°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Brommethyl-Pseudocumylketon $C_{11}H_{13}OBr = (CH_3)_3C_6H_2.CO.CH_2Br$. *B.* Aus Pseudocumol und Bromacetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (KU., *B.* **30**, 1714). — Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 56°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dichlorselenomethyl-Pseudocumylketon $C_{22}H_{26}O_2Cl_2Se = [(CH_3)_3C_6H_2.CO.CH_2]_2SeCl_2$. *B.* Aus Methylpseudocumylketon und $SeCl_4$ in Aether (KU., ZIMMERMANN, *A.* **314**, 293). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 139°.

Dichlortelluro-Methylpseudocumylketon $C_{22}H_{26}O_2Cl_2Te = [(CH_3)_3C_6H_2.CO.CH_2]_2TeCl_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Tellurtetrachlorid und 2 Mol.-Gew. Methylpseudocumylketon in ätherischer Lösung (ROHRBAECH, *A.* **315**, 17). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 188°.

11) ***Methylmesitylketon, Acetomesitylen*** $(CH_3)^{1,3,5}C_6H_2(CO.CH_3)^2$ (*S. 154*). $D^{18}{}_4$: 0,9859 (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1008). Reagirt nicht mit Hydrazinhydrat (BOUVEAULT, *C. r.* **124**, 158) und nicht mit Phenylhydrazin (BRAUN, *B.* **28**, 3209). Giebt mit Propionylchlorid und $AlCl_3$ Dipropionylmesitylen (WEIL, *B.* **30**, 1286; vgl. dazu KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1552). Liefert durch Oxydation mit $KMnO_4$ bei 0° Mesitylglyoxylsäure neben Mesitylglykolsäure, bei Zimmertemperatur Mesitylglyoxylsäure neben einer Säure $C_{11}H_{10}O_5$ (?) (welche bei 220—222° unter Zersetzung schmilzt) (V. MEYER, MOLZ, *B.* **30**, 1272; VAN SCHERPENZEEL, *R.* **19**, 377). — $Al_2Br_6.2C_{11}H_{14}O$. *B.* Aus $AlBr_3$ und Acetomesitylen in CS_2 (KOHLER, *Am.* **27**, 251). Hellgelbe Platten. Sehr wenig löslich in CS_2 und Benzol.

Chlormethyl-Mesitylketon $C_{11}H_{13}OCl = (CH_3)_3C_6H_2.CO.CH_2Cl$. Krystalle. Schmelzpunkt: 68,5°. Löslich in Alkohol (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 510). — $Al_2Br_6.2C_{11}H_{13}OCl$. Krystalle (KO., *Am.* **27**, 252).

12) ***Tert. Butylphenylketon, ω-Trimethylacetophenon*** $C_6H_5.CO.C(CH_3)_3$. *B.* Aus Acetophenon durch erschöpfende Methylirung mittels CH_3J und gepulvertem Aetzkali bei 100° (NEF, *A.* **310**, 318). — Dünnflüssiges, eigenthümlich und stark aromatisch riechendes Oel. Kp: 219—221°. Kp_{12}: 102°. $D^{26,4}$: 0,963. Ist durch CH_3J und KOH bei 160° nicht weiter methylirbar. Wird bei längerem Erhitzen mit KOH auf 160° in Benzol und Trimethylessigsäure zerlegt.

Oxim $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5.C(:N.OH).C(CH_3)_3$. *B.* Aus dem Keton und 2 Mol.-Gew. freien oder salzsauren Hydroxylamins in wässerig-alkoholischer Lösung (N., *A.* **310**, 320). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Wird durch conc. Salzsäure bei kurzem Erhitzen gespalten.

13) ***Normalpropyl-m-Tolylketon, 3-Butyryltoluol*** $(CH_3)^1C_6H_4(CO.C_3H_7)^3$.

3-Butyrylkresol(4), n-Butyro-p-Kresol $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)^1C_6H_3(OH)^4(CO.C_3H_7)^3$. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 41.

x-Monomethyläther des 2,4,6-Trioxy-3-Butyryltoluols, Aspidinol $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3)^1C_6H(OH)_2(O.CH_3).CO.C_3H_7$. *V.* In Filix-Extract (BÖHM, *C.* **1896** II, 1037; HAUSMANN, *Ar.* **237**, 559). — *Darst.* aus Rohfilicin: B., *A.* **318**, 247. — Schmilzt bei 156—161° und erstarrt bei 150° wieder. Der Schmelzpunkt steigt bei wiederholter Schmelzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Wasser. Löst sich in Aetzlaugen, aber sehr wenig in Alkalicarbonaten. $FeCl_3$ färbt dunkelgrün. Beim Bromiren entsteht Monobromaspidinol (s. u.). Beim Digeriren mit Zinkstaub und Natronlauge erfolgt Spaltung in Methylphloroglucinmethyläther (Spl. Bd. II, S. 620, Z. 24 v. o.) und n-Buttersäure. Mit Benzoylchlorid + NaOH entsteht Dibenzoylaspidinol (s. u.). Diazoaminobenzol erzeugt Benzolazo-Aspidinol.

Dibenzoylaspidinol $C_{26}H_{24}O_6 = C_{11}H_{11}O(O.CH_3)(O.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von 1 g Aspidinol (s. o.), gelöst in 25 ccm 15%iger Natronlauge, mit 4 ccm Benzoylchlorid (B., *A.* **318**, 249). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 108—109°. Unlöslich in Alkalien.

Bromaspidinol $C_{12}H_{15}O_4Br$. *B.* Beim Versetzen der Lösung von Aspidinol (s. o.) in Chloroform mit Brom (B., *A.* **318**, 250). — Tafeln und Prismen. Schmilzt bei 95° bis 96°, erstarrt bei 90° wieder krystallinisch. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung dunkelgrün.

14) ***Normalpropyl-p-Tolylketon, 4-Butyryltoluol*** $(CH_3)^1C_6H_4(CO.C_3H_7)^4$. **α-Brombutyryltoluol** $C_{11}H_{13}OBr = CH_3.C_6H_4.CO.CHBr.C_2H_5$. *B.* Aus 200 g Toluol, 50 g α-Brombutyrylchlorid und 70 g $AlCl_3$ (COLLET, *C. r.* **125**, 305). — Gelbliches, unangenehm riechendes Oel. Kp_{20-25}: 169—173°. Kp: 248—250° (BLAISE, *C. r.* **133**, 1218). — Das Semicarbazon schmilzt bei 232° (BL.).

15) ***Benzyl-n-Propylketon*** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Das Additionsproduct aus Butyronitril und Aether-Benzylmagnesiumchlorid wird mit Wasser zersetzt (BLAISE, *C. r.* **133**, 1218). Anisartig riechende Flüssigkeit. Kp: 238—241°. Liefert mit Benzalanilin ein Additionsproduct vom Schmelzp.: 136°; bei der Einwirkung von Piperidin steigt der Schmelzpunkt auf 142°, von Natriumäthylat auf 143° (FRANCIS, LUDLAM, *P. Ch. S.* Nr. 253). — Das Semicarbazon schmilzt bei 84°.

16) ***p-Propionyl-Aethylbenzol*** $C_2H_5.C_6H_4.CO.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylbenzol, Propionylchlorid und $AlCl_3$ in Ligroïn (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1558). — Oel. Kp_{34}: 150°. Kp_{760}: 246°. $D^{18}{}_4$: 0,986. Riecht intensiv süsslich.

Oxim $C_{11}H_{15}ON = C_2H_5.C_6H_4.C(:N.OH).C_2H_5$. Rhombische Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 58—59° (K., L., *B.* **32**, 1558).

17) ***Aethyl-β-Phenäthylketon, 1-Phenylpentanon(3)*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.C_2H_5$. *B.* Durch Reduction von Aethylstyrylketon (S. 132) mit Natriumamalgam in saurer Lösung, neben 5,6-Diphenyldekandion(3,8) (HARRIES, MÜLLER, *B.* **35**, 969). Durch trockene Destillation von hydrozimmtsaurem und propionsaurem Calcium (H., M.). — Oel. Kp_{17}: 128°. Kp_{760}: 250—251°. D^{20}: 0,9767. $n_D{}^{20}$: 1,50882. — Das Oxim und Phenylhydrazon sind Oele. Letzteres spaltet beim Erwärmen mit Essigsäure Ammoniak ab und liefert eine bei 136° schmelzende Verbindung.

1,2-Dibromderivat, Bromid des Aethylstyrylketons $C_{11}H_{12}OBr_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylstyrylketon (S. 132) und Brom in Eisessig (H., M., *B.* **35**, 969). — Nädelchen. Schmelzp.: 109—110°.

18) ***3-Butylon(3³)-Toluol, m-Xylylaceton*** $(CH_3)^1C_6H_4(CH_2.CH_2.CO.CH_3)^3$.

3²-Aminoderivat $C_{11}H_{15}ON = CH_3.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO.CH_3$. *B.* Durch Reduction von Isonitroso-m-Xylylaceton mit $SnCl_2$ + rauchender Salzsäure (RYAN, *B.* **31**, 2131). — $C_{11}H_{15}ON.HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 150—151°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme. — $(C_{11}H_{15}ON.HCl)_2SnCl_4$. Krystalle (aus rauchender Salzsäure). Schmelzp.: 177° bis 178°. Bräunt sich an der Luft. — $(C_{11}H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 187°. — Pikrat $C_{11}H_{15}ON.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus wenig Wasser). Schmelzpunkt: 87°.

19) ***4-Butylon(4³)-Toluol, p-Xylylaceton*** $(CH_3)^1C_6H_4(CH_2.CH_2.CO.CH_3)^4$.

4¹,4²-Dibromderivat $C_{11}H_{12}OBr_2 = CH_3.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.CH_3$. Schuppen aus Ligroïn. Schmelzp.: 84—85°. Leicht löslich (HANZLIK, BIANCHI, *B.* **32**, 2283).

4¹,4²-Dibrom-2-Nitroderivat $C_{11}H_{11}O_3NBr_2 = (CH_3)^1(NO_2)^2C_6H_3(CHBr.CHBr.CO.CH_3)^4$. Derbe Krystalle. Schmelzp.: 112—113° (H., B., *B.* **32**, 2284).

20) ***3-Aceto-1,2,4-Trimethylbenzol, 3-Acetopseudocumol*** $(CH_3)_3{}^{1,2,4}C_6H_2(CO.CH_3)^3$. **3²-Chlor-5-Aminoderivat** $C_{11}H_{14}ONCl = (CH_3)_3{}^{1,2,4}C_6H(NH_2)^5(CO.CH_2Cl)^3$. *B.* Das Acetylderivat (s. u.) entsteht aus Chloracetylchlorid, Acetpseudocumidid und $AlCl_3$ in CS_2-Lösung (KUNCKELL, *B.* **33**, 2652). — Blättchen. Schmelzp.: 70°. — Chlorhydrat. Nadeln. Schmelzp.: 245°.

Acetylderivat $C_{13}H_{16}O_2NCl = (CH_3)_3C_6H(NH.C_2H_3O).CO.CH_2Cl$. Nadeln. Schmelzpunkt: 189° (K., *B.* **33**, 2652). — In der Kalischmelze entsteht kein Indigo-Homologes.

6-Nitro-5-Acetamino-3-Chloracetopseudocumol $C_{13}H_{15}O_4N_2Cl = (CH_3)_3C_6(NO_2)(NH.C_2H_3O).CO.CH_2Cl$. Nadeln aus Alkohol. Löslich in Aether. Schmelzp.: 200° (K., *B.* **33**, 2653).

21) ***x-Propionyl-1,3-Xylol*** $(CH_3)_2{}^{1,3}C_6H_3(CO.CH_2.CH_3)^x$. **x-α-Brompropionyl-4-Acetamino-1,3-Xylol** $C_{13}H_{16}O_2NBr = (CH_3)_2C_6H_2(NH.C_2H_3O).CO.CHBr.CH_3$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 115—116° (KUNCKELL, *B.* **33**, 2653).

22) ***Methylencarvon.*** **Oxymethylencarvon** $C_{11}H_{14}O_2 = C_{10}H_{12}O:CH.OH$ *s. Spl. Bd. II, S. 462.*

5. *Ketone $C_{12}H_{16}O$ (*S. 154—156*).

6) ****4-Propyl-1,3-Xylylketon, 4-Butyryl-1,3-Xylol*** $(CH_3)_2C_6H_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ (*S. 155*). Dünnflüssiges Oel. Kp_{17}: 135°. $D^{21,5}{}_4$: 0,9691 (KLAGES, *B.* **35**, 2257).

13) **Aceto-p-Cymol** $[(CH_3)_2CH]^4C_6H_3(CH_3)^1.(CO.CH_3)^2$ (*S. 155*). *B.* Aus p-Cymol (Spl. Bd. II, S. 20) und Acetylchlorid mittels $FeCl_3$ (MEISSEL, *B.* **32**, 2421). Ein Gemenge von Cymol und $AlCl_3$ wird unter Kühlen mit Eis tropfenweise mit Acetylchlorid versetzt, während der Kolben evacuirt wird (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 910). — Kp_{19}: 139°. Kp_{760}: 240°. D^0: 9713 (V.). Kp: 240—242°. D^{15}: 0,9715 (M.). Kp_{37}: 142°. Kp_{760}: 244°. $D^{20}{}_4$: 0,956 (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1563). Liefert beim Kochen mit Phosphorsäure Cymol. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung roth. Durch Oxydation mit HNO_3 entsteht 1-Methylisophtalsäure(2,4) (Spl. Bd. II, S. 1067) (V.).

Chloraceto-p-Cymol $C_{12}H_{15}OCl = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_3.CO.CH_2Cl$. *B.* Aus p-Cymol (Spl. Bd. II, S. 20) und Chloracetylchlorid (Spl. Bd. I, S. 168) in Gegenwart von $AlCl_3$ (VERLEY, D.R.P. 101128; *C.* **1899** I, 959). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 18—20° (KUNCKELL, KORITZKY, *B.* **33**, 3263). Kp_{20}: 158—160°. D^0: 1,101 (V.). Besitzt Veilchengeruch, reizt indessen stark die Schleimhäute.

Oxyaceto-p-Cymol $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_3.CO.CH_2.OH$. *B.* Durch Erhitzen von Chloraceto-p-Cymol (s. o.) mit dem Salz einer organischen Säure (z. B. Natriumacetat) und Verseifung des so erhaltenen Esters (VERLEY, D.R.P. 101128; *C.* **1899** I, 959). — Oel. Kp_{23}: 145—150°.

Acetat $C_{14}H_{18}O_3 = C_{12}H_{15}O_2.CO.CH_3$. Oel. Kp_{29}: 175—180°. D: 1,0755. Besitzt einen angenehmen Veilchengeruch (V., D.R.P. 101128; *C.* **1899** I, 959).

Propionat $C_{15}H_{20}O_3 = C_{12}H_{15}O_2.CO.C_2H_5$. Oel. Kp_{30}: 185—197°. Besitzt Veilchengeruch (V., D.R.P. 101128; *C.* **1899** I, 959).

Butyrat $C_{16}H_{22}O_3 = C_{12}H_{15}O_2.CO.C_3H_7$. Oel. Kp_{30}: 195—198°. Riecht veilchenartig (V., D.R.P. 101128; *C.* **1899** I, 959).

2-Aceto-5-Oxycymol, Acetothymol $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6H_2(OH)^5(CO.CH_3)^2$. **Methyläther** $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3.CO.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).O.CH_3$. *B.* Aus Thymolmethyläther (Spl. Bd. II, S. 770), Acetylchlorid und $AlCl_3$ (V., *Bl.* [3] **19**, 238). — Schwach, wenig charakteristisch riechender Körper. Kp_{20}: 155°.

17) **p-Aceto-Tertiärbutylbenzol** $(CH_3)_3C.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Aus Tertiärbutylbenzol (Spl. Bd. II, S. 20) und Acetychlorid (VERLEY, *Bl.* [3] **19**, 73). — Angenehm riechendes Oel. Kp_{20}: 136—138°. D^0: 0,9705. $n_D{}^{15}$: 1,518. Giebt durch Oxydation p-Tertiärbutylbenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 845).

18) **Propionylpseudocumol** $(CH_3)_3{}^{1,2,4}C_6H_2(CO.C_2H_5)^{5\text{ oder }6}$. *B.* Aus Pseudocumol (Spl. Bd. II, S. 19), Propionsäurechlorid (Spl. Bd. I, S. 164) und $AlCl_3$ in Petroleumäther (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1563). — Kp_{29}: 154°. Kp_{760}: 257°. $D^{18}{}_4$: 0,985. Liefert beim Kochen mit Orthophosphorsäure Pseudocumol. — Verbindung mit Phosphorsäure $C_{12}H_{16}O.H_3PO_4$. Schmelzp.: 87°.

19) **Propionylpseudocumol** $(CH_3)_3{}^{1,2,4}C_6H_2(CO.C_2H_5)^{3\text{ oder }6}$. **α-Brompropionyl-5-Acetaminopseudocumol** $C_{14}H_{18}O_2NBr = (CH_3)_3C_6H(NH.C_2H_3O).CO.CHBr.CH_3$. Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Alkohol (KUNCKELL, *B.* **33**, 2653).

20) **Propionylmesitylen** $(CH_3)_3{}^{1,3,5}C_6H_2(CO.C_2H_5)^2$. *B.* Durch Ueberschichten von 50 g $AlCl_3$ mit 100 g Petroleumäther, Zufügen von 60 g Propionsäurechlorid (Spl. Bd. I, S. 164) und Zutröpfeln von 50 g Mesitylen (Spl. Bd. II, S. 19) unter Eiskühlung. Man bringt die ausgeschiedene krystallinische Doppelverbindung durch Erwärmen des Gemisches auf 50° in Lösung und giesst nach beendigter HCl-Entwickelung auf Eis (Ausbeute: 70% der Theorie) (KLAGES, *B.* **35**, 2255). — Scharf riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{13}: 125°. $D^{24}{}_4$: 0,962. Wird von Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor bei 150° in Mesitylen und Propionsäure (Spl. Bd. I, S. 150) gespalten. Giebt mit Acetylchlorid + $AlCl_3$ Diacetylmesitylen (Hptw. Bd. III, S. 274) (WEIL, *B.* **30**, 1286).

21) **n-Butyl-p-Tolylketon** $CH_3.C_6H_4.CO.C_4H_9$. Schmelzp.: 22°. Kp: 266—267° (BLAISE, *C. r.* **133**, 1218). — Das Semicarbazon schmilzt bei 212°.

6. *Ketone $C_{13}H_{18}O$ (*S. 156*).

5) ***2-Propionylcymol** $(CH_3)^1[(CH_3)_2CH]^4C_6H_3(CO.C_2H_5)^2$ (*S. 156*). *B.* Aus p-Cymol (Spl. Bd. II, S. 20) und Propionsäurechlorid (Spl. Bd. I, S. 164) in Gegenwart von $AlCl_3$ (VERLEY, D.R.P. 101128; *C.* **1899** I, 959). — Oel. Kp_{30}: 149—152°.

2-α-Oxypropionylcymol $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_3.CO.CH(OH).CH_3$. *B.* Durch Bromirung von 2-Propionylcymol zu $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)(CO.CHBr.CH_3)$, Erhitzen mit Natriumacetat und Verseifung des so erhaltenen Esters $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)[CO.CH(O.CO.CH_3).CH_3]$ (VERLEY, D.R.P. 101128; *C.* **1899** I, 959). — Oel. Kp_{15}: 153°.

Acetat $C_{15}H_{20}O_3$ = $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3.CO.CH(O.C_2H_3O).CH_3$. Oel. Kp_{26}: 178—181°. D^0: 1,0574. Besitzt einen angenehm himbeer- und irisartigen Geruch (V., D.R.P. 101128; *C.* **1899** I, 959).

6) **Methyl-Pentamethylphenylketon* $(CH_3)_5C_6.CO.CH_3$ (*S. 156*). **Chlormethyl-Pentamethylphenylketon** $C_{13}H_{17}OCl$ = $(CH_3)_5C_6.CO.CH_2Cl$. *B.* Aus Pentamethylbenzol (Spl. Bd. II, S. 21) und Chloracetylchlorid (Spl. Bd. I, S. 168) in Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, *B.* **30**, 1713). — Nadeln. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol.

S. 156, Z. 6 v. u. statt: „325" lies: „3215".

8) ***Tertiärbutyl-Phenäthylketon*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.C(CH_3)_3$. **Dibromderivat, Benzalpinakolindibromid** $C_{13}H_{16}OBr_2$ = $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C(CH_3)_3$. *B.* Aus Benzalpinakolin (S. 133) und Brom in $CHCl_3$-Lösung (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* **30**, 2272). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Aether und Benzol, weniger in Petroleumäther. Giebt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Benzoyl-Trimethylacetylmethan (Spl. zu Bd. III, S. 274) bezw. bei mehrtägiger Dauer daneben Pinakolin (Spl. Bd. I, S. 510), Acetophenon (S. 90—91), Trimethylessigsäure (Spl. Bd. I, S. 155) und Benzoësäure.

Oxaminooxim *s. S. 133*, **β-Hydroxylamino-β-Phenäthyl-Tertiärbutylketoxim.**

9) ***Butyrylmesitylen*** $(C_2H_5.CH_2.CO)^2C_6H_2(CH_3)_3^{1,3,5}$. *B.* Aus Mesitylen (Spl. Bd. II, S. 19) und Butyrylchlorid (Spl. Bd. I, S. 164) in Petroleumäther bei Gegenwart von $AlCl_3$ (KLAGES, *B.* **35**, 2258). — Oel. Kp_{14}: 140°. Liefert mit Jodwasserstoffsäure bei 150° Mesitylen.

10) ***Symm. Aceto-Tertiärbutyltoluol*** $(CH_3.CO)^3C_6H_3(CH_3)^1[C(CH_3)_3]^5$. *B.* Durch Verseifung des aus 1-Methyl-3-Tertiärbutylbenzoësäure(5)-Chlorid (Spl. Bd. II, S. 847) und Natriumacetessigester entstehenden Esters (BAUR-THURGAU, *B.* **31**, 1345). — Schmelzp.: 47°. Kp: 260°.

Dinitroderivat $C_{13}H_{16}O_5N_2$ = $CH_3.CO.C_6H(CH_3)(NO_2)_2.C(CH_3)_3$. *B.* Durch Eintragen von symm. Aceto-Tertiärbutyltoluol in 100%ige Salpetersäure bei 0° (B.-T., *B.* **31**, 1345). — Schmelzp.: 103°. Geruchlos.

11) ***Asymm. Aceto-Tertiärbutyltoluol*** $(CH_3)^1[(CH_3)_3C]^5C_6H_3(CO.CH_3)^2$. Zur Constitution vgl.: BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2569. *B.* Durch Zufügen von 6 Thln. Acetylchlorid zur Lösung von 1 Thl. Butyltoluol in 10 Thln. CS_2 bei Gegenwart von 6 Thln. $AlCl_3$ (B.-TH., *B.* **31**, 1345). — Oel. Kp: 255—258°. Riecht angenehm aromatisch. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure 1-Methyl-3-Tertiärbutylbenzoësäure(6) (vgl. Spl. Bd. II, S. 847, sub Nr. **6**, 4), bei weiterer Oxydation mit $KMnO_4$ eine Butylphtalsäure (B.-TH., *B.* **33**, 2569).

Dinitroderivat $C_{13}H_{16}O_5N_2$ = $CH_3.CO.C_6H(CH_3)(NO_2)_2.C(CH_3)_3$. *B.* Durch Eintragen von Acetobutyltoluol in 100%ige Salpetersäure bei 0° (B.-TH., *B.* **31**, 1345). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 131°. Riecht stark nach Moschus.

12) ***Aceto-p-Tertiärbutyltoluol*** $[(CH_3)_3C]^4C_6H_3(CH_3)^1.CO.CH_3$. *B.* Aus p-Tertiärbutyltoluol und Acetylchlorid mittels $FeCl_3$ (MEISSEL, *B.* **32**, 2422). — Oel. Kp: ca. 242°. D^{15}: 0,9541. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung kirschroth.

13) ***Benzylisoamylketon*** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Benzyl-n-Propylketon (S. 124) (BLAISE, *C. r.* **133**, 1218). — Kp: 267°. Das Semicarbazon schmilzt bei 133°.

7. *Ketone $C_{14}H_{20}O$ (*S. 156—157*).

4) **Isobutyro-p-Cymol, 1-Methyl-4-Methoäthyl-2-Methopropanoylbenzol* $(CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6H_3[CO.CH(CH_3)_2]^2$ (*S. 157*). *B.* Aus p-Cymol und Isobutyrylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (VERLEY, *Bl.* [3] **19**, 138; D.R.P. 101128; *C.* **1899** I, 959). — Flüssig. Kp_{20}: 152°. Kp: 260—262°. D^0: 0,957.

2-α-Oxyisobutyro-p-Cymol $C_{14}H_{20}O_2$ = $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3.CO.C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Durch Bromirung von Isobutyro-p-Cymol zu $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)[CO.CBr(CH_3)_2]$, Erhitzen mit Natriumacetat und Verseifung des so erhaltenen Esters $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3[CO.C(CH_3)_2O.CO.CH_3]$ (V., D.R.P. 101128; *C.* **1899** I, 959). — Oel. Kp_{15}: 157°. — Der Essigsäureester besitzt einen angenehmen, aber schwachen Veilchengeruch.

5) ***Heptylphenylketon, Oktanoylbenzol*** $C_6H_5.CO.C_7H_{15}$. *B.* Aus Caprylsäurechlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (V. MEYER, SCHARVIN, *B.* **30**, 1943). — Nadeln. Schmelzp.: 22°. Kp_{15}: 164°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert auch bei Oximirung in der Kälte nur ein Oxim.

Oxim $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5.C(:N.OH).C_7H_{15}$. *B.* Beim Oximiren von Heptylphenylketon in der Kälte (V. M., Sch., *B.* **30**, 1943). — Nadeln. Schmelzp.: 50°.

6) ***Aceto-Tertiärbutylxylol, 1,3-Dimethyl-5-Dimethoäthyl-4-Aethanoylbenzol*** $(CH_3)_2^{1,3}[(CH_3)_3C]^5C_6H_2(CO.CH_3)^4$. Zur Constitution vgl.: Baur-Thurgau, *B.* **33**, 2568. *B.* Durch Zufügen von 50 g Acetylchlorid zu 100 g mit 30 g $AlCl_3$ versetztem Butylxylol (B.-Th., *B.* **31**, 1346; D.R.P. 87130; *Frdl.* **IV**, 1298). — Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 48°. Kp: 265°. Leicht löslich. Wird von $KMnO_4$ zur Tertiärbutylxylylglyoxylsäure oxydirt. Bei Erwärmung über 70° entstehen Butylxylylcarbonsäure und Butyltolylglyoxylcarbonsäure, welch' letztere bei weiterer Oxydation mit $MnO_2 + H_2SO_4$ in 1-Methyl-5-Tertiärbutylphtalsäure(3,4) (Spl. Bd. II, S. 1073) übergeht (B.-Th., *B.* **33**, 2568).

Dinitroderivat $C_{14}H_{18}O_5N_2 = (CH_3)_2(C_4H_9)C_6(NO_2)_2(CO.CH_3)$. *B.* Durch Eintragen von Acetobutylxylol in 10 Thle. 100%iger Salpetersäure bei 0° (B.-Th., *B.* **31**, 1346). — Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwieriger in Ligroïn und 60%iger Essigsäure. Riecht stark nach Moschus. Liefert bei der Oxydation mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung eine amorphe Dinitro-Tertiärbutylxylylglyoxylsäure, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, in Xylol unlöslich ist, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder CrO_3 in Eisessiglösung die Dinitrobutylxylylcarbonsäure vom Schmelzpunkt: 236°. — Die Benzylidenverbindung schmilzt bei 140°, die Trichloräthylidenverbindung $C_{16}H_{17}O_5N_2Cl_3$ bei 179°.

8a. Ketone $C_{16}H_{24}O$.

1) ***Methyl-n-Oktylphenylketon*** $CH_3.CO.C_6H_4.C_8H_{17}$. *B.* Aus n-Oktylbenzol und Acetylchlorid in CS_2-Lösung bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Lipinski, *B.* **31**, 938). — Hellgelbes Oel. Kp: ca. 300°. Riecht schwach aromatisch.

Oxim $C_{16}H_{25}ON = CH_3.C(:N.OH).C_6H_4.C_8H_{17}$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 42—43° (L., *B.* **31**, 939).

2) ***Butyryl-Tertiärbutylxylol*** $(CH_3)_2(C_4H_9)C_6H_2.CO.C_3H_7$. *B.* Aus tert.-Butylxylol und Butyrylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Baur-Thurgau, *B.* **31**, 1349; D.R.P. 87130; *Frdl.* **IV**, 1299). — Schmelzp.: 50°. Kp: 290—295°.

Dinitroderivat $C_{16}H_{22}O_5N_2 = (CH_3)_2(C_4H_9)C_6(NO_2)_2.CO.C_3H_7$. Schmelzp.: 128°. Riecht stark nach Moschus (B.-Th., *B.* **31**, 1349).

8b. Ketone $C_{17}H_{26}O$.

1) ***1-Methyl-4-Normaloktyl-2 oder 3-Acetobenzol, Methyl-n-Oktyltolylketon*** $(CH_3)^1(C_8H_{17})^4C_6H_3(CO.CH_3)^{2\,oder\,3}$. *B.* Aus p-n-Oktyltoluol und Acetylchlorid in CS_2-Lösung bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Lipinski, *B.* **31**, 941). — Schwach gelbe Flüssigkeit.

2) ***Valeryl-Tertiärbutylxylol*** $(CH_3)_2[(CH_3)_3C]C_6H_2.CO.C_4H_9$. *B.* Aus Tertiärbutylxylol und Valerylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Baur-Thurgau, *B.* **31**, 1349; D.R.P. 87130; *Frdl.* **IV**, 1299). — Dickflüssiges Oel. Kp_{14}: 185—190°. Riecht stark aromatisch.

Dinitroderivat $C_{17}H_{24}O_5N_2 = (CH_3)_2(C_4H_9)C_6(NO_2)_2.CO.C_4H_9$. Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 151°. Riecht stark nach Moschus (B.-Th., *B.* **31**, 1349).

8c. Methyl-Pentaäthylphenylketon $C_{18}H_{28}O = (C_2H_5)_5C_6.CO.CH_3$.

Chlormethyl-Pentaäthylphenylketon $C_{18}H_{27}OCl = (C_2H_5)_5C_6.CO.CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und Pentaäthylbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (Kunckell, *B.* **30**, 579). — Nadeln. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Brommethyl-Pentaäthylphenylketon $C_{18}H_{27}OBr = (C_2H_5)_5C_6.CO.CH_2Br$. *B.* Aus Pentaäthylbenzol und Bromacetylbromid in Gegenwart von $AlCl_3$ (K., *B.* **30**, 1714). — Nadeln. Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

8d. Aethyl-Pentaäthylphenylketon $C_{19}H_{30}O = (C_2H_5)_5C_6.CO.C_2H_5$.

B. Aus Pentaäthylbenzol, Propionylchlorid und $AlCl_3$ in Petroleumäther (Klages, Lickroth, *B.* **32**, 1564). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 70—71°. Kp_{19}: 179—180°. Wird beim Kochen mit Phosphorsäure in Pentaäthylbenzol und Propionsäure zerlegt.

9. *Phenylpentadekylketon $C_{22}H_{36}O = C_6H_5.CO.C_{15}H_{31}$

(*S. 157*). Kp_0: 155° (Krafft, Weilandt, *B.* **29**, 1327).

p-Oxyphenyl-Pentadekylketon $C_{22}H_{36}O_2 = HO.C_6H_4.CO.C_{15}H_{31}$. Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **32**, 42.

10. *p-Tolylpentadekylketon $C_{23}H_{38}O = CH_3.C_6H_4.CO.C_{15}H_{31}$ (*S. 157*). Kp_0: 160° (Krafft, Weilandt, *B.* **29**, 1327).

Oxim $C_{23}H_{39}ON = CH_3.C_6H_4.C(:N.OH).C_{15}H_{31}$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 60° (Claus, Häfelin, *J. pr.* [2] **54**, 402). Mit PCl_5 oder H_2SO_4 entsteht Palmityl-p-Toluid.

11. *Ketone $C_{24}H_{40}O$ (*S. 157*).

1) ****m*-Xylylpentadekylketon*** $(CH_3)_2C_6H_3.CO.C_{15}H_{31}$ (*S. 157*). Schmelzp.: 35°. Kp_{11}: 259° (Klages, *B.* **35**, 2260). Kp_0: 164° (Krafft, Weilandt, *B.* **29**, 1327).

2) ***Phenylheptadekylketon, Stearophenon*** $C_6H_5.CO.C_{17}H_{35}$. *B.* Aus Stearinsäurechlorid, Benzol und $AlCl_3$ (Claus, Häfelin, *J. pr.* [2] **54**, 399). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 59°. Kp_{15}: 250—270°.

Oxim $C_{24}H_{41}ON = C_6H_5.C(:N.OH).C_{17}H_{35}$. Wärzchen oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 53° (C., H.). Mit PCl_5 oder H_2SO_4 entsteht Stearinsäureanilid.

12. *Ketone $C_{25}H_{42}O$ (*S. 157*).

1) ****p*-Tolylheptadekylketon*** $CH_3.C_6H_4.CO.C_{17}H_{35}$ (*S. 157*). Kp_0: 174° (Krafft, Weilandt, *B.* **29**, 1327).

Oxim $C_{25}H_{43}ON = C_7H_7.C(:N.OH).C_{17}H_{35}$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 64° (Claus, Häfelin, *J. pr.* [2] **54**, 401). Mit PCl_5 oder H_2SO_4 entsteht Stearinsäure-p-Toluid.

2) ***Mesitylpentadekylketon, Palmitomesiton*** $(CH_3)_3C_6H_2.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Aus Mesitylen, Palmitinsäurechlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (Claus, Häfelin, *J. pr.* [2] **54**, 403; Klages, *B.* **35**, 2261). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 35° (C., H.); 41°; Kp_{13}: 262° (K.). Liefert kein Oxim.

13. Ketone $C_{26}H_{44}O$.

1) ***m-Xylylheptadekylketon, 4-Stearo-m-xylon, 1,3-Dimethyl-4-Oktadekanoylbenzol*** $C_{17}H_{35}.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen unter Umschütteln, anfangs unter Kühlung, später am Sonnenlicht, während 12 Stunden, von 1 Thl. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 3 Thln. m-Xylol und 1 Thl. Stearinsäurechlorid (Claus, Häfelin, *J. pr.* [2] **54**, 393). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 39°. Kp_{15}: 260—280°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Oxim $C_{26}H_{45}ON = C_{17}H_{35}.C(:N.OH).C_8H_9$. Krusten aus Alkohol. Schmelzp.: 45°. Unlöslich in Alkalien. Mit PCl_5 oder H_2SO_4 entsteht Stearinsäure-m-Xylid (C., H.).

2) ***p-Xylylheptadekylketon, 2-Stearo-p-xylon*** $C_{17}H_{35}.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 50 g Stearinsäurechlorid, 25 g p-Xylol und 45 g $AlCl_3$ (Claus, Häfelin, *J. pr.* [2] **54**, 400). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 57°. Kp_{15}: 260—280°.

Oxim $C_{26}H_{45}ON = C_{17}H_{35}.C(:N.OH).C_8H_9$. Allmählich zu Körnern erstarrendes Oel. Schmelzp.: 50° (C., H.). Mit PCl_5 oder H_2SO_4 entsteht Stearinsäure-p-Xylid.

D. *Ketone $C_nH_{2n-10}O$ (*S. 158–167*).

1. *Ketone C_9H_8O (*S. 158–160*).

2) ***Indanon(1), α-Hydrindon, 1-Ketohydrinden:*** (*S. 158–160*). Zur Bezifferung des Hydrindenkernes vgl. Spl. Bd. II, S. 87. — {Beim Erhitzen mit NaBrO auf 100° entsteht} Indonyloxyhydrindon $C_{18}H_{12}O_3$ (Spl. zu Bd. III, S. 304) (Revis, Kipping, *Soc.* **71**, 247).

S. 158, Z. 17 v. u. statt: „$C_{18}H_{15}ClNO$“ lies: „$C_{18}H_{15}OCl$“.

Semicarbazon $C_{10}H_{11}ON_3 + 7H_2O = C_9H_8:N.NH.CO.NH_2 + 7H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Indanon in verdünntem Alkohol mit salzsaurem Semicarbazid und dann mit Natriumacetat (Revis, Kipping, *Soc.* **71**, 241). — Tafeln (aus verdünnter Essigsäure). Verliert über H_2SO_4 alles Krystallwasser. Schmilzt wasserfrei gegen 239° unter Zersetzung. Unlöslich in Chloroform und Benzol.

Ketazin $C_{18}H_{16}N_2 = C_9H_8:N.N:C_9H_8$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Indanon mit schwefelsaurem Hydrazin und dann mit Kali (R., K., *Soc.* **71**, 250). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 164—165° unter Zersetzung. Schwer löslich in kochendem Methylalkohol und Ligroïn, leicht in Benzol, sehr leicht in kochendem Chloroform.

*Oxim $C_9H_9ON = C_9H_8:N.OH$ (*S. 158*). Beim Erhitzen mit wenig conc. Salzsäure entstehen Anhydrobishydrindon (Hptw. Bd. III, S. 256) und Truxen (R., K., *Soc.* **71**, 248).

***Chlorhydrindon** C_9H_7OCl (*S. 158*). a) *2-Chlorderivat (*S. 158*). *Ist besser als 5-Chlorhydrindon(1) zu bezeichnen.*
b) *3-Chlorderivat (*S. 158*). *Ist besser als 6-Chlorhydrindon(1) zu bezeichnen.*

***6, 6, 7-Trichlorhydron** $C_9H_5OCl_3 = C_6H_4<{CHCl \atop CO}>CCl_2$ (*S. 158*). *Ist besser als* **2, 2, 3-Trichlorhydrindon(1)** *zu bezeichnen.*

***6, 6, 7, 7-Tetrachlorhydrindon** $C_9H_4OCl_4 = C_6H_4<{CCl_2 \atop CO}>CCl_2$ (*S. 158–159*). *Ist besser als* **2, 2, 3, 3-Tetrachlorhydrindon(1)** *zu bezeichnen.*

***Bromhydrindon** C_9H_7OBr (*S. 159*). a) *1-Bromderivat (*S. 159*). *Ist besser als 4-Bromhydrindon(1) zu bezeichnen.*
b) *2-Bromderivat (*S. 159*). *Ist besser als 5-Bromhydrindon(1) zu bezeichnen.*
c) *6-Bromhydrindon(1):
(*Im Hptw. Bd. III, S. 159, Z. 21 v. o. als 3-Bromderivat bezeichnet.*) Condensation mit Aldehyden: Klobski, v. Kostanecki, *B.* **31**, 720.

S. 159, Z. 21 v. o. statt: „p-Hydrozimmtsäure" lies: „p-Bromhydrozimmtsäure".
S. 159, Z. 22 v. o. statt: „Millee" lies: „Miller".

[Structural formula: benzene ring with Br, fused to five-membered ring CH₂–CH₂–CO]

d) *2-Bromhydrindon(1) $C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>CHBr$. [*Im Hptw. Bd. III, S. 159, Z. 23 v. o. als 6-Bromderivat(?) bezeichnet.*] {Kaltes, alkoholisches Kali erzeugt} Hydrindonylbromhydrindon {$C_{18}H_{13}O_2Br$}. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen Phtalsäure und Dibromhydrindon (s. u.) (Revis, Kipping, *Soc.* **71**, 243).

***Dibromhydrindon** $C_9H_6OBr_2$ (*S. 159*). Giebt mit kaltem, alkoholischem Kali Indonylbromhydrindon $C_{18}H_{11}O_2Br$, mit kalter, alkoholischer Natriumäthylatlösung eine Verbindung $C_{20}H_{15}O_3Br$ (Spl. zu Bd. III, S. 304) (R., K., *Soc.* **71**, 245).

***6, 6, 7, 7-Tetrabromhydrindon** $C_9H_4OBr_4$ (*S. 159*). *Ist besser als* **2, 2, 3, 3-Tetrabromhydrindon(1)** *zu bezeichnen.*

S. 159, Z. 23 v. u. die Structurformel muss lauten: „$C_6H_4<{CO \atop CBr_2}>CBr_2$".

S. 159, Z. 22 v. u. die Structurformel muss lauten: „$C_6H_4<{CO \atop CBr}\geqslant CBr$".

S. 159, Z. 20 v. u. statt: „214°" lies: „124°".

***Dichlor-6, 7-Dibromhydrindon** $C_9H_4OCl_2Br_2 = C_6H_4<{CClBr \atop CO}>CClBr$ (*S. 159*). *Ist besser als* **2, 3-Dichlor-2, 3-Dibromhydrindon(1)** *zu bezeichnen.*

***Hexachlor-6,7-Dibromhydrindon** $C_9OCl_6Br_2 = C_6Cl_4<{CClBr \atop CO}>CClBr$ (*S. 159*). *Ist besser als* **2, 3, 4, 5, 6, 7-Hexachlor-2, 3-Dibromhydrindon(1)** *zu bezeichnen.*

***3-Jodhydrindon** $C_9H_7OJ = C_6H_3J<{CH_2 \atop CO}>CH_2$ (*S. 159*). *Ist besser als* **6-Jodhydrindon(1)** *zu bezeichnen.*

***2-Isonitrosohydrindon** $C_9H_7O_2N = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>C:N.OH$ (*S. 159, Z. 4 v. u.*). *Darst.* Man versetzt 10 g α-Hydrindon, gelöst in 20 ccm Alkohol unter Kühlung mit 10 g Isoamylnitrit und 2 ccm starker Salzsäure, lässt das Gemisch sich freiwillig auf 50° erwärmen und wäscht das nach ½-stdg. Stehen (wobei die Wärme nicht über 60° steigen darf) abgesaugte Product mit eiskaltem, verdünntem Alkohol (Gabriel, Stelzner, *B.* **29**, 2604). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 210° (unter Zersetzung). Löslich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe. Mit Phenylhydrazin entsteht eine Verbindung $C_{21}H_{18}N_4$. Bei der Reduction mit $SnCl_2$ + HCl entsteht 2-Aminohydrindon(1) (s. u.). — $Na.C_9H_6O_2N$. Hellcanariengelbe, rhombische Prismen aus kaltem Alkohol (Revis, Kipping, *Soc.* **71**, 248). Wandelt sich in der Hitze in eine scharlachrothe, labile Modification um.

2-Aminohydrindon(1) $C_9H_9ON = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>CH.NH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen (unter Umschütteln) von 1,6 g zerriebenem 2-Isonitrosohydrindon(1) (s. o.) zur Lösung von 5 g $SnCl_2$ in 10 ccm rauchender Salzsäure (Gabriel, Stelzner, *B.* **29**, 2605). Man erwärmt schliesslich 10 Minuten, löst das nach dem Erkalten abgesogene Zinndoppelsalz in heissem Wasser und dampft die durch H_2S entzinnte Lösung im Vacuum bei 45° ein. — Sehr unbeständig. Beim Behandeln des Hydrochlorids mit KCNS entsteht o-Ben-

zylenimidazolylmercaptan. Mit KCNO entsteht α-Hydrindonyl-β-Carbamid (s. u.). — $C_9H_9ON.HCl$. Säulen oder Nadeln (aus siedendem Alkohol von 96%). Bräunt sich von 200° an, zersetzt sich bei 230—240°. Sehr leicht löslich. — $(C_9H_9ON.HCl)_2PtCl_4$. Täfelchen. Bräunt sich von 200° an. — Pikrat. Nadeln. Schmelzp.: 152° (unter Zersetzung).

α-Hydrindonyl-β-Carbamid $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>CH.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus 1 g salzsaurem 2-Aminohydrindon(1) (S. 129) und 0,5 g KCNO, gelöst in Wasser (G., St., *B.* **29**, 2608). Man dampft das Product ein, erhitzt den Rückstand 5 Minuten und verreibt ihn mit Wasser. — Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 210—211° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Eisessig, unlöslich in Alkalien.

3) ****Indanon(2), β-Hydrindon*** $C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>CO$ (*S. 160*). *B.* Durch Erwärmen von Hydrindenglykol mit verdünnter Schwefelsäure (Heusler, Schieffer, *B.* **32**, 30). — *Darst.* Durch ½-stdg. Kochen von Hydrindenglykolmonomethyläther mit verdünnter Schwefelsäure, neben Anhydro-bis-β-Hydrindon (S. 195) (H., Sch.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft, ist jedoch unter Wasser gut haltbar.

1,3-Diisonitrosoindanon(2), Diisonitroso-β-Hydrindon $C_9H_6O_3N_2 = C_6H_4<{C(:N.OH) \atop C(:N.OH)}>CO$. *B.* Aus in Alkohol gelöstem β-Hydrindon und Isoamylnitrit in Gegenwart von Salzsäure (Heusler, Schieffer, *B.* **32**, 32). — Gelblich-weisses, krümliges Pulver. Schmelzp.: 233° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, löslich in Natronlauge mit gelbrother Farbe.

5-Nitroindanon(2) $C_9H_7O_3N$ = [Strukturformel: Benzolring mit NO_2, CH_2—CO—CH_2]
B. Durch Eintragen von β-Hydrindon in gut gekühlte, rauchende Salpetersäure (Heusler, Schieffer, *B.* **32**, 33). — Braune, goldglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 141—141,5°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, löslich in Alkalien mit intensiv purpurrother Farbe, die allmählich in schmutzigroth übergeht. Wird von verdünnter Salpetersäure langsam zu 4-Nitrophtalsäure oxydirt, von CrO_3 in Eisessig zu 4- oder 5-Nitrohomophtalsäure.

2. *Ketone $C_{10}H_{10}O$ (*S. 160—165*).

1) ****Benzalaceton*** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$ (*S. 160—163*). *B.* {Wird leichter erhalten durch Eingiessen} (unter Abkühlen) von 50 Thln. 10%iger Natronlauge in ein Gemisch aus 100 Thln. Benzaldehyd, 100 Thln. Wasser und 150 Thln. Aceton. Man lässt 2—3 Tage unter häufigem Durchschütteln stehen, säuert dann mit Essigsäure an, destillirt das überschüssige Aceton ab und destillirt das Oel {im Vacuum (Claisen, Ponder . . . ., G. Schmidt . . . .}; Vorländer, *A.* **294**, 275 Anm.). — D^{15}_{15}: 1,0377. D^{25}_{25}: 1,0320. D^{45}_{45}: 1,0232. D^{100}_{100}: 1,0102. Magnetisches Drehungsvermögen: 19,22 bei 17° (Perkin, *Soc.* **69**, 1247). Giebt, auf dem Wasserbade mit verdünnten, unterchlorigsauren oder unterbromigsauren Alkalien gelinde erwärmt, Zimmtsäure (Spl. Bd. II, S. 849) (Höchster Farbw., D.R.P. 21162; *Frdl.* **I**, 28). Bei der Einwirkung von Acetessigester in Gegenwart von Diäthylamin wird Benzylidenbisacetessigester (Spl. Bd. II, S. 1174) und Aceton gebildet (Knoevenagel, *B.* **35**, 399). Vereinigt sich mit p-Toluolsulfinsäure (Spl. Bd. II, S. 67) zu 1(?)-p-Tolylsulfon-1-Phenylbutanon(3) (S. 119) (Reimer, *Bryn Mawr Coll. Monogr.* I, Nr. 2, S. 26). — Chloroplatinat $2C_{10}H_{10}O + H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Orangegelbe Prismen (Baeyer, Villiger, *B.* **34**, 2695).

Chlorbenzalaceton $C_{10}H_9OCl = C_6H_4Cl.CH:CH.CO.CH_3$. a) o-Derivat. *B.* Aus 25 g Aceton, 10 g o-Chlorbenzaldehyd (S. 7), 100 ccm Natronlauge von 10% und 1 Liter Wasser (Vorländer, *A.* **294**, 291). — Oel. Kp_{30}: 189°.

Oxim $C_{10}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl.C_2H_2.C(:N.OH).CH_3$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 117° (V.).

b) p-Derivat. *B.* Aus p-Chlorbenzaldehyd (S. 8) und Aceton in viel Alkohol von 30% durch wenig NaOH (v. Walther, Rätze, *J. pr.* [2] **65**, 279). — Weisse Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 50—51°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Oxim $C_{10}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl.CH:CH.C(:N.OH).CH_3$. *B.* Aus p-Chlorbenzalaceton (s. o.), NH_4OCl und Natronlauge in siedendem Alkohol (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 280). — Weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol.

*Nitrobenzalaceton, Methyl-Nitrostyrylketon $C_{10}H_9O_3N = NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.CH_3$ (*S. 161*). a) *o-Verbindung (*S. 161*). {*B.* Entsteht, neben der p-Verbindung . . . . (*B.* **15**, 2859)}; vgl. Höchster Farbw., D.R.P. 20255; *Frdl.* **I**, 141). — Liefert mit

verdünnten, unterchlorigsauren oder unterbromigsauren Alkalien auf dem Wasserbade gelinde erwärmt o-Nitrozimmtsäure (Spl. Bd. II, S. 854) (H. F., D.R.P. 21162; *Frdl.* **I**, 29).

c) **m-Verbindung.** Prismen aus Essigsäure. Schmelzp.: 94—95° (VORLÄNDER, *A.* **294**, 293).

α-Nitro-Benzalaceton, Nitromethyl-Styrylketon $C_{10}H_9O_3N = C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2.NO_2$. *B.* Aus dem Nitroaceton von LUCAS (Spl. Bd. I, S. 505) und Benzaldehyd durch Condensation mittels NaOH (HARRIES, *A.* **319**, 254). — Schwach gelb gefärbte Tafeln (aus absolutem Alkohol). Sintert bei 83°, schmilzt bei 87—88°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem, verdünntem Alkali mit gelber Farbe. Giebt mit Anilin und Eisessig keine Anilverbindung und wird auch nicht dadurch gespalten.

***p-Anisalaceton, Methyl-p-Methoxyphenylacrylsäureketon** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3.CO.CH:CH.C_6H_4.O.CH_3$ (*S. 162*). *Darst.* Durch 24-stdg. Einwirkung von 20 g 10%iger Natronlauge auf ein mit Alkohol bis zur annähernd klaren Lösung versetztes Gemisch von 20 g Anisaldehyd (S. 59), 40 g Aceton und 1 L. Wasser (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1191). — Blätter (aus Methylalkohol oder Essigester). Schmelzp.: 72—74°. Leicht löslich. Löst sich in Salzsäure mit gelber Farbe.

5-Brom-2-Oxybenzalaceton $C_{10}H_9O_2Br = OH.C_6H_3Br.CH:CH.CO.CH_3$. *B.* Aus 5-Bromsalicylaldehyd (S. 50), Aceton und Natronlauge (v. KOSTANECKI, SCHNEIDER, *B.* **29**, 1892). — Prismen. Schmelzp.: 154—155°. Löslich in Alkalien mit orangegelber Farbe. Wird durch Vitriolöl orange gefärbt.

Aethyläther $C_{12}H_{13}O_2Br = C_{10}H_8O_2Br.C_2H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 106° bis 107° (v. K., S.). Löslich in Vitriolöl mit orangegelber Farbe.

Acetylderivat $C_{12}H_{11}O_3Br = C_2H_3O.O.C_6H_3Br.CH:CH.CO.CH_3$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 89—90° (v. K., S.).

Benzoylderivat $C_{17}H_{13}O_3Br = C_7H_5O.O.C_6H_3Br.CH:CH.CO.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 123° (v. K., S.).

3,5-Dijod-4-Oxybenzalaceton $C_{10}H_8O_2J_2 = OH.C_6H_2J_2.CH:CH.CO.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von conc. Natronlauge in die mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Aceton versetzte Lösung von 3,5-Dijod-4-Oxybenzaldehyd (S. 60) in verdünnter Natronlauge (PAAL, MOHR, *B.* **29**, 2306). Man fällt die nach 5—6 Tagen mit Wasser verdünnte Lösung durch verdünnte Schwefelsäure. — Kügelchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Ziemlich leicht löslich, ausser in Ligroïn.

8) ****β*-Methylhydrindon** $C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>CH.CH_3$ (*S. 164*). *B.* Aus dem Chlorid der α-Methylhydrozimmtsäure (Hptw. Bd. II, S. 1381) und $AlCl_3$ (KIPPING, CLARKE, *P. Ch. S.* Nr. 240). — Das Oxim bildet Oktaëder vom Schmelzp.: 103°.

9) ***1,2,3,4-Tetrahydronaphtenon(1), α-Ketotetrahydronaphtalin*** $C_6H_4<{CH_2.CH_2 \atop CO.CH_2}$ (*S. 164*). *B.* Man löst 5 Thle. γ-Phenylbuttersäurechlorid (Spl. Bd. II, S. 842) in 25 Thln. Petroleumäther (Kp: 100—110°), fügt 4 Thle. $AlCl_3$ hinzu und erwärmt schnell auf dem zum Sieden erhitzten Wasserbade am Rückflusskühler; nach Ablauf der Reaktion wird zum gekühlten Inhalt vorsichtig Wasser gegeben und das Gemisch im Dampfstrom destillirt. Ausbeute: 10% der Theorie. Reinigung über das Semicarbazon (KIPPING, HILL, *Soc.* **75**, 148). — Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser. Besitzt einen an Campher erinnernden Geruch, beim Erwärmen riecht es nach Pfefferminze. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ in wässeriger Lösung.

Semicarbazon $C_{11}H_{13}ON_3 = C_{10}H_{10}:N.NH.CO.NH_2$. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol) von gelber, chinonähnlicher Farbe. Schmelzp.: 217°. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 220°. Schwer löslich in Chloroform und Aethylacetat, ziemlich leicht in kochendem Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Wasser (K., H., *Soc.* **75**, 149, 150).

Oxim $C_{10}H_{11}ON = C_{10}H_{10}:NOH$. *B.* Aus Ketotetrahydronaphtalin und Hydroxylamin in Methylalkohol bei Gegenwart von überschüssiger Kalilauge (K., H., *Soc.* **75**, 151). Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 102,5—103,5°. Sehr leicht löslich in kaltem Aether, Chloroform und Methylalkohol, fast unlöslich in Wasser. Durch Reduction mit Natriumamalgam in Essigsäure entsteht ac. Tetrahydro-α-Naphtylamin (Spl. Bd. II, S. 328).

3. *Ketone $C_{11}H_{12}O$ (*S. 165—166*).

8) ***1-Methyl-4-Buten(4¹)-ylon(4³)-Benzol, p-Tolubenzalaceton*** $CH_3.C_6H_4.CH:CH.CO.CH_3$. *B.* Aus p-Toluylaldehyd und Aceton mittels verdünnter Natronlauge (HANZLIK, BIANCHI, *B.* **32**, 2282). — Quadratische Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 34—35°. Kp_{16}: 155—156°. $Kp_{739,4}$: 277—278°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2-Nitroderivat $C_{11}H_{11}O_3N = (CH_3)^1(NO_2)^2C_6H_3(CH:CH.CO.CH_3)^4$. *B.* Durch Zufügen 10%iger Natronlauge zu einer Suspension von m-Nitro-p-Toluylaldehyd in wässerigem Aceton (H., B., *B.* **32**, 2284). — Gelbe Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und $CHCl_3$. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure roth und liefert eine orange, grünlich fluorescirende Lösung.

9) ***Methyl-α-Benzaläthylketon, α-Methyl-Benzalaceton*** $C_6H_5.CH:C(CH_3).CO.CH_3$. *B.* Durch Einleiten von HCl-Gas in eine stark gekühlte Mischung von 100 g Methyläthylketon und 140 g Benzaldehyd (Harries, Müller, *B.* **35**, 970). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 38°. Kp_{12}: 127—130°. Riecht campherartig.

Oxim $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5.CH:C(CH_3).C(:N.OH).CH_3$. Prismen. Schmelzp.: 103—104° (H., M.).

10) ***Aethylstyrylketon*** $C_6H_5.CH:CH.CO.C_2H_5$. *B.* Durch 8-tägiges Schütteln von Methyläthylketon mit Benzaldehyd in verdünnter Natronlauge, neben einer krystallinischen, unter 12 mm Druck bei 215—225° siedenden Verbindung (Harries, Müller, *B.* **35**, 968, 971). — Schuppen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 38—39°. Kp_{12}: 142°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser.

Oxim $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5.CH:CH.C(:N.OH).C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 85—86° (H., M., *B.* **35**, 968).

Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$. *B.* Durch Schütteln von Aethylstyrylketon mit Benzaldehyd (H., M., *B.* **35**, 968). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 68,5°. — Das Oxim schmilzt bei 195—196°.

11) ***Pheno-α-Ketoheptamethylen, Phencycloheptanon*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CO\ .\ CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Aus δ-Phenylvaleriansäurechlorid und $AlCl_3$ in Petroleumäther (Kipping, Hunter, *Soc.* **79**, 605). — Farbloses Oel, welches bei 0° nicht fest wird. Kp_{760}: ca. 270° (unter leichter Zersetzung). Mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser. Wird von Brom leicht angegriffen unter Bildung krystallinischer Producte. Reagirt mit Phenylhydrazin und p-Bromphenylhydrazin unter Bildung nicht krystallisirender Producte, welche sich leicht zersetzen. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (5%ig) entsteht o-Phtalsäure, ein in kalter Na_2CO_3-Lösung lösliches Oel und ein krystallisirter Körper vom Schmelzpunkt: 159°—160° (unlöslich in Wasser und Sodalösung, beständig gegen HNO_3).

Semicarbazon $C_{12}H_{15}ON_3 = C_{11}H_{12}:N.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Keton, Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat in alkoholischer Lösung (K., H., *Soc.* **79**, 606). — Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 206—207° (bei langsamem Erhitzen) unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

Oxim $C_{11}H_{13}ON = C_{11}H_{12}:N.OH$. Nadeln (aus Methylalkohol oder Petroleumäther). Schmelzp.: 108—109°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether (K., , *Soc.* **79**, 607).

4. *Ketone $C_{12}H_{14}O$ (*S. 166—167*).

3) ****Propylstyrylketon, Zimmtsäurepropylketon, Hexen(1[1])-ylon(1[3])-Benzol*** $C_6H_5.CH:CH.CO.C_3H_5$ (*S. 166*). **Oxim des 1[6],1[6],1[6]-Trichlor-1[5]-Oxyderivates, Benzalacetonoxim-Chloral** $C_{12}H_{12}O_2NCl_3 = C_6H_5.CH:CH.C(:N.OH).CH_2.CH(OH).CCl_3$. *B.* Aus Benzalacetonoxim (Hptw. Bd. III, S. 160) und Chloral (Gigli, *G.* **28** II, 86). — Krystalle (aus Benzol durch Ligroïn). Schmelzp.: 113—114°.

6) ***Zimmtsäureisopropylketon*** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH(CH_3)_2$. Oel. Kp: 274—276° (Lapworth, Hann, *P. Ch. S.* Nr. 253). — Das Semicarbazon schmilzt bei 166—167°, das Oxim bei 131—132°.

p-Methoxyzimmtsäureisopropylketon, Anisalmethyl-Isopropylketon $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Methylisopropylketon und Anisaldehyd in Gegenwart verdünnter Natronlauge (Vorländer, Knötzsch, *A.* **294**, 334). — Schmelzpunkt: 28°. Kp_{40}: 217—219°. Giebt mit Natriummalonsäureester in absolut-ätherischer Lösung den Ester $CH_3O.C_6H_4.CH[CH_2.CO.CH(CH_3)_2].CH(CO_2.C_2H_5)_2$, in absolut-alkoholischer Lösung dagegen reichlich einen Ester, der nach Verseifung und CO_2-Abspaltung p-Methoxyzimmtsäure liefert.

7) ***1[2]-Methopenten(1)-ylon(3)-Benzol, α-Benzaldiäthylketon*** $C_6H_5.CH:C(CH_3).CO.C_2H_5$. *B.* Aus 30 g Benzaldehyd und 45 g Diäthylketon, gelöst in 300 ccm Alkohol und 250 g Wasser, mit 100 ccm conc. Kalilauge (Vorländer, *A.* **294**, 296). — Schmelzpunkt: 31°. Kp_{20}: 163°.

Semicarbazon $C_{13}H_{17}ON_3 = C_6H_5.CH:C(CH_3).C(C_2H_5):N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: gegen 188° (V.).

5. *Ketone $C_{13}H_{16}O$ (*S. 167*).

2) ***1,1,6-Trimethyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphtenon(4)*** $CH_3.C_6H_3<^{CO - CH_2}_{C(CH_3)_2.CH_2}$ (*S. 167*). *Das im Hptw. Bd. III, S. 167, Z. 17 v. o. aufgeführte* *Trioxydehydroiren *ist Dehydroirenoxylacton* $CH_3.C_6H_3<^{C(CH_3)_2 \quad CO}_{CH(CH_2.OH).O}$ (TIEMANN, *B.* **31**, 809 Anm.).

3) ***Hexahydrobenzophenon, Phenylcyclohexylketon*** $C_6H_{11}.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Hexahydrobenzoësäurechlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (V. MEYER, SCHARVIN, *B.* **30**, 1942). — Nadeln (aus Aether oder Petroleumäther). Schmelzp.: 54°. Riecht süsslich. Giebt mit Hydroxylamin zwei stereoisomere Oxime (s. u.).

Oxime $C_{13}H_{17}ON = C_6H_{11}.C(:N.OH).C_6H_5$. *B.* Aus Hexahydrobenzophenon, salzsaurem Hydroxylamin und KOH in verdünntem Alkohol. Die beiden Stereoisomeren werden durch fractionirte Fällung der Eisessiglösung mit Wasser getrennt (V. M., SCH., *B.* **30**, 1942).

α-Oxim $\begin{matrix} C_6H_{11}.C.C_6H_5 \\ \| \\ HO.N \end{matrix}$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 155°. Liefert, in absolutem Aether gelöst, mit PCl_5 ein Chlorid, das durch Wasser langsam in Benzhexahydroanilid übergeführt wird (SCH., *B.* **30**, 2862).

β-Oxim $\begin{matrix} C_6H_{11}.C.C_6H_5 \\ \| \\ N.OH \end{matrix}$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 111°. Leichter löslich als die α-Verbindung. Reagirt in ätherischer Lösung lebhaft mit PCl_5 unter Bildung eines Chlorids, das von Wasser momentan in das Anilid der Hexahydrobenzoësäure umgewandelt wird (SCH., *B.* **30**, 2863).

Phenyl-Hexachlorcyclohexylketon, Benzophenonhexachlorid $C_{13}H_{10}OCl_6 = C_6H_5Cl_6.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenon (S. 144) durch Chlor und Chloroform im Sonnenlicht (MATTHEWS, *Soc.* **73**, 427). — Prismen oder Tafeln (aus Xylol). Schmelzp.: 215°. Sublimirt leicht. Ziemlich löslich in der Wärme, sehr wenig in kaltem Chloroform, Alkohol und CS_2. Beim Kochen mit Zinkstaub und Alkohol wird Benzophenon regenerirt. Entwickelt bei 340° Chlorwasserstoff und Benzoylchlorid und hinterlässt ein Oel, welches Trichlorbenzophenon (S. 146) enthält. Trichlorbenzophenon entsteht auch bei der Einwirkung von alkoholischem Natron neben 1,2,4-Trichlorbenzol und Benzoësäure.

m-Nitrobenzophenonhexachlorid $C_{13}H_9O_3NCl_6 = C_6H_5Cl_6.CO.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Auflösen von Benzophenonhexachlorid (s. o.) in warmer, rauchender Salpetersäure (M., *Soc.* **73**, 429). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig und Aceton). Schmelzp.: 159°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. Bei der Zersetzung mit alkoholischem Natron entsteht m-Nitrotrichlorbenzophenon (S. 147, 1,2,4-Trichlorbenzol und m-Nitrobenzoësäure).

Benzophenonhexachloridsulfonsäure $C_{13}H_{10}O_4Cl_6S = C_6H_5Cl_6.CO.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen der Lösung von Benzophenonhexachlorid (s. o.) in rauchender Schwefelsäure (M., *Soc.* **73**, 431). — Glasige, unkrystallisirbare Masse. — $Ba(C_{13}H_9O_4Cl_6S)_2 + 7^1/_2 H_2O$. Nadeln.

4) ***Zimmtsäuretertiärbutylketon, Benzalpinakolin*** $C_6H_5.CH:CH.CO.C(CH_3)_3$. *B.* Aus Pinakolin und Benzaldehyd in wässerig-alkoholischer Natronlauge bei Zimmertemperatur (Ausbeute: quantitativ) (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* **30**, 2269). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 41°. Kp_{25}: 154°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Petroleumäther, schwer löslich in Wasser. Etwas flüchtig mit Wasserdampf. Vereinigt sich mit 1 Mol.-Gew. Brom. Liefert mit Hydroxylamin eine Verbindung $C_{13}H_{20}O_2N_2$ (s. u). Giebt mit Natriummalonsäuremethylester β-Phenyl-γ-Trimethylacetylbuttersäure.

Hydroxylaminderivat, β-Hydroxylamino-β-phenyläthyl-Tertiärbutylketoxim $C_{13}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5.CH(.NH.OH).CH_2.C(:N.OH).C(CH_3)_3$. *B.* Aus Benzalpinakolin und Hydroxylamin in siedender, wässerig-alkoholischer Lösung (V., K., *B.* **30**, 2270). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 145—146°. Ziemlich leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr wenig in Wasser. Reducirt ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung in der Kälte.

5) ***1-Methyl-3-Phenylcyclohexanon(5)*** $C_6H_5.CH<^{CH_2.CH(CH_3)}_{CH_2 \quad\quad CO}>CH_2$ *B.* Aus dem entsprechenden Cyclohexanol (10 g) durch kräftiges Schütteln bei 60° mit überschüssiger (150 g) BECKMANN'scher Chromsäuremischung (KNOEVENAGEL, GOLDSMITH, *A.* **303**, 265). — Farbloses Oel. Kp_{16}: 168—170°. Unlöslich in Wasser, mit Wasserdämpfen

schwer flüchtig. P_2O_5 liefert einen diphenylartigen Körper (Phenyldihydrotolyl?) in sehr wenig glatter Reaction. — Das **Oxim** schmilzt bei 105°.

Oxaminooxim $C_{13}H_{18}O_2N_2$ s. S. 138, **Oxaminooxim** $C_{13}H_{17}O_2N_2Cl$ s. S. 139.

6. *Ketone $C_{14}H_{18}O$ (*S. 167*).

2) ***α-Benzaldipropylketon*** $C_2H_5.C(:CH.C_6H_5).CO.CH_2.C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Dipropylketon in Gegenwart von wässerig-alkoholischer Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur, neben Diäthyldiphenyl-Tetrahydro-γ-pyron (VORLÄNDER, *B.* **30**, 2262). — Flüssig. Kp: 176—178°. Mischbar mit Alkohol und Aether. Vereinigt sich mit Malonsäuremethylester zu Diäthylphenylhydroresorcylsäuremethylester.

3) ***1-Methyl-4-Benzylcyclohexanon(3)*** $C_6H_5.CH_2.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\,.\,CH_2}{CH_2.CH_2}>CH.CH_3$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen einer Lösung von 10 g 1-Methyl-4-Benzalcyclohexanon(3) (S. 140) in 100 g Alkohol mit 200 g Natriumamalgam (2%iges) am Rückflusskühler (TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 305). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{11}: 164°. D^4_0: 1,0224.

Oxim $C_{14}H_{19}ON = C_{14}H_{18}:N.OH$. Nadeln. Schmelzp.: 143° (T., *Bl.* [3] **27**, 306).

7. *Ketone $C_{15}H_{20}O$ (*S. 167*).

Die im Hptw. Bd. III, S. 167, Z. 16 v. u. aufgeführte **Verbindung** $C_{15}H_{20}O_2$ *ist als* **1,1,2-Trimethyl-2-Phenylcyclopentancarbonsäure(3)** $\begin{matrix}(C_6H_5)(CH_3)C.CH.CO_2H \\ | \quad >CH_2 \\ (CH_3)_2C.CH_2\end{matrix}$ *erkannt worden und daher nebst ihren Aethern hier zu streichen. Vgl. Spl. Bd. II, S. 860—861.*

2) ***Tricyclodipentenpentanon*** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.C \quad C \quad CO}{CH_2.CH_2\ CH_2.CH_2}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}$. *B.* Entsteht neben Bicyclopentenpentanon (Spl. Bd. I, S. 529) aus Cyclopentanon und conc. Natriumäthylatlösung oder Salzsäure (WALLACH, *B.* **29**, 2964). Entsteht auch aus 1 Mol.-Gew. Bicyclopentenpentanon mit 1 Mol-Gew. Cyclopentanon und Natriumäthylat (W.). — Hellgelbe Nadeln oder Blätter aus Holzgeist. Schmelzp.: 76—77°. Kp_{12}: 190°. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Liefert kein Oxim.

8. 1-Methyl-3-p-Isopropylphenyl-Cyclohexanon(5) $C_{16}H_{22}O = C_3H_7.C_6H_4.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH(CH_3)}{CH_2 \qquad CO}>CH_2$.

B. Aus dem entsprechenden Cyclohexanol durch Oxydation mit BECKMANN'scher Chromsäuremischung oder mit Chromsäure in Eisessig (KNOEVENAGEL, GIESE, WEDEMEYER, *A.* **303**, 273). — Schmelzp.: 67,5°. Kp_{11}: 187°. — Das **Semicarbazon** schmilzt bei 142°.

9. Benzylmenthon, 1-Methyl-2-Benzyl-4-Methoäthyl-Cyclohexanon(3) $C_{17}H_{24}O = CH_3.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_2.C_6H_5).CO}{CH_2 \qquad\quad CH_2}>CH.CH(CH_3)_2$.

B. Durch Oxydation von Benzylmenthol in Eisessig mit Chromsäure (WALLACH, *A.* **305**, 266). — Oel. Kp_{10}: 177—179°.

Chlorderivat $C_{17}H_{23}OCl$. *B.* Beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Menthon und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd (W., *B.* **29**, 1599). Aus öligem Benzylidenmenthon (S. 141) und HCl (W.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 140°. Beim Kochen mit Natriumäthylat entsteht Benzylidenmenthon.

Bromderivat $C_{17}H_{23}OBr$. *B.* Aus dem Product vom Kp_{15}: 195—196°, welches man bei der Einwirkung von Natriummenthol auf Benzaldehyd erhält, durch Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure (MARTINE, *C. r.* **133**, 41). Aus dem Condensationsproduct zwischen Benzaldehyd und der Natriumverbindung des d- oder l-Menthons durch Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure (M.). — Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp.: 115°. Durch Einwirkung von Natriumäthylat entsteht Benzylidenmenthon (S. 140—141).

10. Benzal-Methylnonylketon $C_{18}H_{26}O$.

B. Aus Methylnonylketon, Benzaldehyd und alkoholischem Alkali (CARETTE, *C. r.* **131**, 1226; *C.* **1900** II, 839; THOMS, *C.* **1901** I, 524). — Blättchen. Schmelzp.: 44—45° (TH.); 41—42° (C.). Kp_{35}: 245°. Löslich in 20 Thln. 95%igem Alkohol bei 15° C., unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Chloroform und Essigsäure. Geht beim Erhitzen mit 1%iger alkoholischer Kalilauge in die Verbindung $(C_{18}H_{26}O)_2$ (s. u.) über.

Verbindung $(C_{18}H_{26}O)_2$. *B.* Durch Condensation von Benzaldehyd mit Methylnonylketon in Gegenwart von 1%iger, alkoholischer Kalilauge bei 100° (C., *C. r.* **131**, 1226). — Nadeln. Schmelzp.: 116°. Kp_{35}: 310—340°.

E. *Ketone $C_nH_{2n-12}O$ (*S. 167—173*).

I. *Ketone C_9H_6O (*S. 167—170*).

1) **Indenon(1), Indon:**
(*S. 167—170*) Zur Bezifferung des Indenkernes vgl. Spl. Bd. II, S. 92.

(Structure: indene ring numbered 1–7: 1 CO, 2 CH, 3 CH, 4, 5, 6, 7 in the benzene ring)

*2,3-Dichlorindenon(1), β,γ-Dichlorindon $C_9H_4OCl_2$ = $C_6H_4<{CCl \atop CO}>CCl$. (*Im Hptw. Bd. III, S. 167, Z. 4 v. u. als 5,6-Dichlorindenon bezeichnet*). Beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. Malonester und etwas mehr als 2 At.-Gew. Natrium in alkoholischer Lösung entsteht in sehr geringer Menge Diindonessigsäure (Spl. Bd. II, S. 1108) }(Roser, Haselhoff, *A.* **247**, 151}; Lanser, Wiedermann, *B.* **33**, 2420; Schlossberg, *B.* **33**, 2430). Durch kurze Einwirkung von Natriummalonester in der Kälte entsteht Chlorindonmalonester (Spl. Bd. II, S. 1141) (Liebermann, *B.* **32**, 262, 916).

***3-Bromindenon(1), γ-Bromindon** (*im Hptw. Bd. III, S. 168, Z. 26 v. o. als 5-Bromindenon bezeichnet*) $C_9H_5OBr = C_6H_4<{CBr \atop CO}>CH$. *Die im Hptw. über diese Verbindung enthaltenen Angaben sind zu streichen, da nach der von Meldola und Hughes angegebenen Reaction nicht Bromindenon, sondern 2-Brom-α-Naphtochinon entsteht* (Liebermann, Schlossberg, *B.* **32**, 548, 2095; vgl. Meldola, *B.* **32**, 869).

Das wirkliche 3-Bromindenon entsteht durch Destilliren von 4 g Phenylpropiolsäurehydrobromid (Spl. Bd. II, S. 853) mit 5 g P_2O_5 bei ca. 19 mm Druck (Sch., *B.* **33**, 2426). — Goldgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 64°. Sehr leicht löslich. Verharzt leicht. Liefert mit Brom in Eisessiglösung das 2,3-Dibromindenon (s. u.). Liefert beim Auflösen in kalter, rauchender Salpetersäure oder conc. Schwefelsäure β,β-Dibrom-α,γ-Diketohydrinden (Hptw. Bd. III, S. 275, Z. 27 v. o.). Mit Natriummalonester entsteht Diindonessigsäure (Spl. Bd. II, S. 1108), mit Natriumacetessigester Diindonaceton (Spl. zu Bd. III, S. 321).

Oxim $C_9H_6ONBr = C_6H_4<{CBr \atop C(:N.OH)}>CH$. Blassgelbe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 98°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser, schwerer in Benzol (Sch., *B.* **33**, 2428).

***2,3-Dibromindenon(1)** $C_9H_4OBr_2 = C_6H_4<{CBr \atop CO}>CBr$. (*Im Hptw. Bd. III, S. 168, Z. 22 v. u. als 5,6-Dibromindenon bezeichnet.*) *B.* Durch Destilliren von α-1¹,1²-Dibromzimmtsäure (Schmelzp.: 139°) (Spl. Bd. II, S. 853) mit P_2O_5 im Vacuum (Lanser, *B.* 32, 2477). Durch Einwirkung von Brom auf γ-Bromindon (s. o.) in Eisessiglösung (Sch., *B.* **33**, 2427). — Durch Erhitzen mit Natriummalonester in Alkohol auf 170—180° entsteht Tribenzoylenbenzol (Spl. Bd. II, S. 1193) (L., Wiedermann, *B.* 33, 2423). Färbt sich in alkoholischer Suspension bei Gegenwart von Natriumalkoholat mit Malonester, Acetessigester oder Benzoylessigester schön roth; die mit Methyl- und Benzyl-Acetessigester entstehenden Färbungen verlaufen sehr schnell durch Blau und Grün (Liebermann, *B.* **31**, 2082).

S. 168, Z. 21 v. u. statt: „β-Dibromzimmtsäure" lies: „β-1¹,1²-Dibromzimmtsäure".

***6-Chlor-5-Bromindenon** $C_6H_4<{CO \atop CBr}>CCl$ (*S. 168*). *Ist besser als* **2-Chlor-3-Bromindenon(1)** *zu bezeichnen.*

***6-Brom-5-Jodindenon** $C_6H_4<{CO \atop CJ}>CBr$ (*S. 168*). *Ist besser als* **2-Brom-3-Jodindenon(1)** *zu bezeichnen.*

3-Anilinoindenon $C_{15}H_{11}ON = C_6H_4<{CO \atop C(NH.C_6H_5)}>CH$. *B.* Aus γ-Bromindon (s. o.) und Anilin in heissem Alkohol (Schlossberg, *B.* **33**, 2427). — Broncefarbige Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 204—205° (unter Zersetzung). Leicht löslich in warmem Eisessig, Aceton und Alkohol, fast unlöslich in Aether und Ligroïn. Wird von rauchender Salzsäure in α,γ-Diketohydrinden übergeführt.

3-Benzylaminoindenon $C_{16}H_{13}ON = C_6H_4<{CO \atop C(NH.CH_2.C_6H_5)}>CH$. *B.* Aus γ-Bromindon (s. o.) und Benzylamin in Alkohol (Sch., *B.* 33, 2428). — Goldbraune Prismen. Schmelzp.: 164°.

*5-**Methylamino-6-Chlorindenon** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(NH.CH_3)}>CCl$ (*S. 168*). *Ist besser als* **3-Methylamino-2-Chlorindenon(1)** *zu bezeichnen.*

*5-**Dimethylaminochlorindenon** $C_{11}H_{10}ONCl$ (*S. 169, Z. 5 v. o.*). *Ist besser als* **3-Dimethylamino-2-Chlorindenon(1)** *zu bezeichnen.*

3 (oder 2?)-Aethylamino-2 (oder 3?)-Chlorindenon(1) $C_{11}H_{10}ONCl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(NH.C_2H_5)}>CCl$ (?). *B.* Aus Chlorindonmalonester (Spl. Bd. II, S. 1141) und Aethylamin in Alkohol (LANSER, WIEDERMANN, *B.* **33**, 2422). Aus β,γ-Dichlorindon (S. 135) und Aethylamin in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (L., W.). — Rothe Nadeln aus Alkohol oder Chloroform. Zersetzungspunkt: 188°. Lösung in alkoholischem Kali blau.

3-Benzylamino-2-Chlorindenon(1) $C_{16}H_{12}ONCl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(NH.CH_2.C_6H_5)}>CCl$ (?). *B.* Aus β,γ-Dichlorindon (S. 135) oder Chlorindonmalonester und Benzylamin in Alkohol (L., W., *B.* **33**, 2423). — Rothe Säulen. Zersetzungspunkt: 182°. Lösung in alkoholischem Kali gelb.

*5-**Anilinopentachlorindenon** $C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(NH.C_6H_5)}>CCl$ (*S. 169*). *Ist besser als* **3-Anilinopentachlorindenon(1)** *zu bezeichnen.*

*5-**Toluidopentachlorindenon** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(NH.C_7H_7)}>CCl$ (*S. 169*). *Ist besser als* **3-Toluidinopentachlorindenon** *zu bezeichnen.*

3-Aethylamino-2-Bromindenon(1) $C_{11}H_{10}ONBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(NH.C_2H_5)}>CBr$ (?). *B.* Aus 2,3-Dibromindenon(1) (S. 135) und Aethylamin in Alkohol (L., W., *B.* **33**, 2423 Anm.). — Rothe Nadeln. Zersetzungspunkt: 151°.

*5-**Anilino-6-Bromindenon** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(NH.C_6H_5)}>CBr$ (*S. 169*). *Ist besser als* **3-Anilino-2-Bromindenon(1)** *zu bezeichnen.*

Die im Hptw. Bd. III, S. 169, Z. 28—17 v. u. enthaltenen Artikel über: **„6-Anilid"**, „Derivat des Benzylamins" *und* „β-Naphtylamid" *sind zu streichen.* Vgl. LIEBERMANN, SCHLOSSBERG, *B.* **32**, 2096, 2099, 2102.

3-Benzylamino-2-Bromindenon(1) $C_{16}H_{12}ONBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(NH.CH_2.C_6H_5)}>CBr$ (?). *B.* Aus 2,3-Dibromindenon(1) (S. 135) und Benzylamin in Alkohol (SCH., *B.* **33**, 2428). — Orangefarbene Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Aether.

*6-**Chlorindenolon** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(OH)}>CCl$ (*S. 169*). *Ist besser als* **2-Chlorindenol(3)-on(1)** *zu bezeichnen.*

Chlorindenolonresorcinäther $C_{15}H_9O_3Cl = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\ \\ CCl\end{matrix}\right>C.O.C_6H_4.OH$ oder $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\ \\ CO.C_6H_4.OH\end{matrix}\right>CCl$. *B.* Aus β,γ-Dichlorindon (S. 135), Resorcin und Natriumäthylat (LIEBERMANN, *B.* **32**, 922). — Nädelchen (aus Benzol und Alkohol). Schmelzp.: 163—164°.

Acetylverbindung $C_{17}H_{11}O_4Cl = C_9H_4OCl.O.C_6H_4.O.CO.CH_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 97—98° (L., *B.* **32**, 922).

*Pentachlorindenolon(5,7)** $C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(OH)}>CCl$ (*S. 169—170*). *Ist besser als* **Pentachlorindenol(3)-on(1)** *zu bezeichnen.*

*Bromindenolon** $C_9H_5O_2Br$ (*S. 170*). a) *2-**Bromindenol(3)-on(1)** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(OH)}>CBr$ (*im Hptw. Bd. III, S. 170 als 6-Bromindenolon(5,7) bezeichnet*) bezw. 2-Brom-1,3-Diketohydrinden $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CHBr$. *B.* Durch Kochen einer conc., alkoholischen Lösung von 2-Brom-1,3-Diketohydrindencarbonsäure(2)-Aethylester mit der berechneten Menge H_2O bis zur Beendigung der CO_2-Entwickelung (FLATOW, *B.* **34**, 2146). — Derbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 119—120°. Durch Kochen mit viel Wasser entstehen 2,2-Dibrom-1,3-Diketohydrinden und 1,3-Diketohydrinden, welche sich schliesslich zu Trisdiketohydrinden umsetzen.

Resorcinäther $C_{15}H_9O_3Br = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO \\ >CBr \\ C.O.C_6H_4.OH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 2,3-Dibromindenon(1) (S. 135) und Resorcin in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (LANSER, WIEDERMANN, *B.* **33**, 2421). — Gelbe Nädelchen. Schmelzp: 171°. Alkalische Lösung blau.

Acetylderivat des Resorcinäthers $C_{17}H_{11}O_4Br = C_9H_4OBr.O.C_6H_4.O.CO.CH_3$. Gelbe Kryställchen (aus 50%iger Essigsäure). Schmelzp.: 105° (L., W., *B.* **33**, 2422).

b) *Der Artikel im Hptw. Bd. III, S. 170, Z. 23—28 v. o. ist zu streichen.* Vgl. LIEBERMANN, SCHLOSSBERG, *B.* **32**, 2096.

2) **Truxon* $(C_9H_6O)_x$ (*S. 170*). Formel: $(C_9H_6O)_2 = \begin{smallmatrix}C_6H_4.CH.CH.CO \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ CO-CH.CH.C_6H_4\end{smallmatrix}$ (?) (MANTHEY, *B.* **33**, 3083). *B.* Bei der Einwirkung kalter, rauchender Schwefelsäure auf Allozimmtsäure (Spl. Bd. II, S. 857); entsteht bei der gleichen Reaction aus Zimmtsäure (Spl. Bd. II, S. 849) nur in Spuren (LIEBERMANN, *B.* **31**, 2095). Durch Oxydation von Dihydrotruxon (s. u.) mit Chromsäure oder Salpetersäure in Eisessig (M., *B.* **33**, 3082). — Gelblich schimmernde Blättchen (aus Eisessig oder Cumol). Schmelzp.: 294—295°. Lässt sich von einer alkoholische Kalilauge violett färbenden Verunreinigung durch Behandeln mit CrO_3 in Eisessiglösung befreien.

Chlortruxon $(C_9H_5OCl)_x$. *B.* Durch Erwärmen von Allo-α(?)-Chlorzimmtsäure (Spl. Bd. II, S. 852) mit Schwefelsäure auf 80—100° (MANTHEY, *B.* **33**, 3085). — Cubische Krystalle aus Xylol. Schmelzp.: 290° (unter Zersetzung). Unlöslich.

Bromtruxon $(C_9H_5OBr)_x$. *B.* Durch Einwirkung kalter, conc. Schwefelsäure auf Allo-α-Bromzimmtsäure (Spl. Bd. II, S. 852) (M., *B.* **32**, 2475; vgl. LEUCKART, *B.* **15**, 17). — Weisse Blättchen. Schmilzt nicht bis 275°. Wird von Jodwasserstoffsäure + Phosphor bei 180° in Truxen (Spl. Bd. II, S. 129)) übergeführt. Liefert bei der Reduction mit Zinkstaub ein Gemisch von Truxon und Dihydrotruxon (s. u.) (M., *B.* **33**, 3082).

Dihydrotruxon $(C_9H_8O)_2$. *B.* Neben Truxon, durch Reduction von Bromtruxon (s. o.) mit Zinkstaub in Eisessig (MANTHEY, *B.* **33**, 3082; vgl. LEUCKART, *B.* **15**, 17; M., *B.* **32**, 2475). — Nädelchen (aus 50%iger Essigsäure). Schmelzp.: 127°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Bei der Oxydation mit Chromsäure oder Salpetersäure in Eisessig entsteht Truxon. Löslich in conc. Schwefelsäure mit rosenrother Farbe.

2. *Ketone $C_{10}H_8O$ (*S. 170—172*).

1) **1,2-Dihydronaphtenon(1)* $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:CH \\ \vdots \\ CO.CH_2\end{smallmatrix}$ (*S. 170—171*). *„**Tetrachlor-α-Ketonaphtalin**" $C_{10}H_4OCl_4$ (*S. 171*). *β-Derivat (*S. 171*). *Darst.*: MARCKWALD, *Ph. Ch.* **30**, 143. — Schmelzp.: 115,5°. Das im Licht amethystfarbig gewordene Krystallpulver entfärbt sich im Dunkeln wieder. Bei etwa 1-stdg. Erhitzen auf 100° werden die durchsichtigen Krystalle der Verbindung undurchsichtig; es ist eine labile Modification entstanden, welche auch nach dem Pulvern unempfindlich gegen Licht ist, aber beim Umkrystallisiren aus Aether wieder in die lichtempfindliche Modification übergeht.

2) **1,2-Dihydronaphtenon(2)* $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:CH \\ \vdots \\ CH_2.CO\end{smallmatrix}$ (*S. 171—172*). ***α,β-Dichlor-β-Oxy-α-Naphtylphenylamin** $C_{16}H_{11}ONCl_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CCl=\!=\!=C.OH \\ \vdots \\ C(NH.C_6H_5):CCl\end{smallmatrix}$ (*S. 171, Z. 9 v. u.*). Liefert durch Einwirkung von Chlor in eisessig-salzsaurer Lösung 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-Diketotetrahydronaphtalin (Spl. zu Bd. III, S. 277) (ZINCKE, EGLI, *A.* **300**, 190).

3) ***Acetyl-Phenylacetylen*** $CH_3.CO.C{:}C.C_6H_5$. *B.* Aus molekularen Mengen Acetylchlorid und Phenylacetylen-Natrium (Spl. Bd. II, S. 91) bei —10° in absolut ätherischer Lösung (NEF, *A.* **308**, 278). Beim Zugeben einer mit absolutem Aether hergestellten Lösung von (10 g) Acetanhydrid zu einer Aufschwemmung von Phenylacetylen-Natrium (aus 10 g Phenylacetylen und 2,2 g Natrium) in absolutem Aether (N.). — Süss und zugleich stechend riechendes Oel. Kp_{12}: 122—128° bezw. Kp_{22}: 130—130,5° (N.). Kp_{14}: 115—117° (MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] **25**, 312). Bei der Hydratation mit H_2SO_4 entsteht Benzoylaceton (Hptw. Bd. III, S. 269). In ätherischer Lösung bildet sich mit Jod ein aus Aether, Alkohol oder Ligroïn in wasserhellen, würfelähnlichen Krystallen anschiessendes Additionsproduct vom Schmelzp.: 102° (Dijodid?). Beim Behandeln mit alkoholischem Natriumäthylat tritt Verharzung ein (NEF, *A.* **308**, 278). Wird beim Kochen mit Kalilauge in Essigsäure und Phenylacetylen gespalten (M., D., *C. r.* **130**, 1259).

4. *Ketone $C_{12}H_{12}O$ (*S. 172—173*).

3) ***Butyryl-Phenylacetylen*** $CH_3.CH_2.CH_2.CO.C{:}C.C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von Isoamylbutyrat (Spl. Bd. I, S. 151) mit Natrium-Phenylacetylen (Spl. Bd. II, S. 91) (Moureu, Delange, *C. r.* **134**, 46). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_9: 135—137°. D^0: 0,998.

4) ***1-Benzalcyclopentanon(2)*** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CO}>C{:}CH.C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Dibenzalcyclopentanon (S. 195) aus 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 2—3 Mol.-Gew. Cyclopentanon (Spl. Bd. I, S. 515), gelöst in Alkohol + Kalilauge (Vorländer, Hobohm, *B.* **29**, 1838). — Krystalle. Schmelzp.: 68°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

5) ***1,4-Dimethyl-2-Keto-2,3-Dihydronaphtalin*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3).CO}{C(CH_3).CH_2}$. 3-Oxy-1,4-Dimethylnaphtol(2) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3).CO}{C(CH_3).CH.OH}$ *s. Spl. Bd. II, S. 536.*

5. *Ketone $C_{13}H_{14}O$ (*S. 173*).

3) ****1-Methyl-3-Phenylcyclohexen(6)-on(5)*** $C_6H_5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CO}{CH_2.C(CH_3)}>CH$ (*S. 173, Z. 27 v. u.*). *B.* Aus β,β'-Diaceto-γ-Phenyldihydrolutidin oder β-Aceto-γ-Phenyldihydrolutidin-β'-Carbonsäureester durch Kochen mit 50%iger Kalilauge (Knoevenagel, Ruschhaupt, *B.* **31**, 1031). Aus dem Anhydrid des Dienolbenzalbisacetylacetons, sowie auch dem Benzalbisacetylacetongemisch (Schmelzp.: 168°) und dem trans-Ketoenolbenzalbisacetylaceton (Schmelzp.: 182°) (Spl. zu Bd. III, S. 324) durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge (Schiff, *G.* **30** I, 201). — *Darst.*: K., Fries, *B.* **35**, 393. — Geht durch Kochen mit 70%iger Kalilauge in Bis-1-Methyl-3-Phenylcyclohexenon(5) (s. u.) über (K., Reinecke, *B.* **32**, 425).

S. 173, Z. 25 v. u. statt: „A. ***279***" *lies: „A.* ***281***".

Semicarbazone $C_{14}H_{17}ON_3 = C_{13}H_{14}{:}NNH.CO.NH_2$. a) α-Semicarbazon. Schmelzpunkt: 199—200° (Knoevenagel, Goldsmith, *B.* **31**, 2474).

b) β-Semicarbazon. Schmelzp.: 170—171°. Leichter löslich in siedendem Alkohol als das α-Semicarbazon (K., G., *B.* **31**, 2474).

*Oxime $C_{13}H_{15}ON = C_{13}H_{14}{:}N.OH$ (*S. 173*). a) *α-Oxim (*S. 173, Z. 15 v. u.*). *B.* Durch Kochen von Methylphenylcyclohexenon mit Hydroxylaminchlorhydrat in wässerig-alkoholischer Lösung (K., G., *B.* **31**, 2465). Trennung vom β-Oxim (s. u.) durch Auskochen des Gemisches mit Ligroïn, welches mit 5—10% Alkohol versetzt ist. — Schmelzp.: 115°. Leichter löslich in Alkohol, Ligroïn und Aether als das β-Oxim. Lässt sich durch Lösen in Eisessig und Verdunsten des Lösungsmittels bei nicht zu hoher Temperatur in das β-Oxim umlagern. Giebt beim Reduciren mit Natrium und Alkohol dieselbe Base $C_{13}H_{17}N$ oder $C_{13}H_{19}N$ (Kp_{20}: 165°, Schmelzp. des Chlorhydrats: 235°), wie das β-Oxim.

b) β-Oxim. *B.* Durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das Keton in alkoholischer Lösung (K., G., *B.* **31**, 2465). — Quadratische Krystalle. Schmelzp.: 151°. Wird durch Sublimation in das α-Oxim. (s. o.) umgelagert.

Oxaminooxim $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.C(CH_3)(NH.OH)}{CH_2.C({:}N.OH)}>CH_2$. *B.* Aus Methylphenylcyclohexenon und 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin in Methylalkohol (Harries, Matfus, *B.* **32**, 1341). — Prismen aus Benzol, die langsam erhitzt bei 151—152°, schnell erhitzt bei 165° schmelzen.

Bis-1-Methyl-3-Phenylcyclohexenon(5) $C_{26}H_{28}O_2$ =

```
     CH   OH           CH.C6H5
H3C.C//\C/          HC/  \CH2
   |      |          |      |      ?
H2C\    /CH2        OC\   //C.CH3
  C6H5.CH               CH
```

B. Durch Kochen von 1-Methyl-3-Phenylcyclohexenon(5) oder von Benzylidenbisacetessigester mit 70%iger Kalilauge (Knoevenagel, Reinecke, *B.* **32**, 426). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 159°. Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Oxim $C_{26}H_{29}O_2N$ (oder $C_{26}H_{27}ON$?). Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 207°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Aether, fast unlöslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser (K., R., *B.* **32**, 426).

1-Methyl-3-p-Chlorphenylcyclohexen(6)-on(5) $C_{13}H_{13}OCl$ = $Cl.C_6H_4.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CO}{CH_2.C(CH_3)}>CH$. *B.* Aus Chlorbenzylidenbisacetessigester durch Kochen

mit der zehnfachen Menge 10%iger Kalilauge erhalten (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 255). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59—60°. Kp_{12}: 205—206°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in kaltem Ligroïn.

Oxim $C_{13}H_{14}OClN = C_{13}H_{13}Cl:N.OH$. *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin auf 1 Mol.-Gew. des Ketons (s. o.) (K., *A.* **303**, 256). — Nadeln. Schmelzpunkt: 154°. Leicht löslich in Aether.

Oxaminooxim $C_{13}H_{17}O_2N_2Cl$. *B.* Bei Einwirkung von mehr als 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin auf 1 Mol.-Gew. des Ketons und längerem Erwärmen der Mischung (K., *A.* **303**, 256). — Schüppchen. Schmelzp.: 197°. Schwer löslich in Alkohol.

1-Methyl-3-m-Nitrophenylcyclohexen(6)-on(5) $C_{13}H_{13}O_3N = NO_2.C_6H_4.C_6H_6O.CH_3$. *B.* Durch Kochen von m-Nitrobenzylidenbisacetessigester mit ca. 40%iger Schwefelsäure (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 234). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Aether, fast unlöslich in Ligroïn.

Oxim $C_{13}H_{14}O_3N_2 = C_{13}H_{13}(NO_2):N.OH$. Schmelzp.: 176°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Ligroïn und Aether (K., *A.* **303**, 234).

1-Methyl-3-p-Nitrophenylcyclohexen(6)-on(5) $C_{13}H_{13}O_3N = NO_2.C_6H_4.C_6H_6O.CH_3$. *B.* Durch Kochen des p-Nitrobenzylidenbisacetessigesters mit 40%iger Schwefelsäure (K., *A.* **303**, 238). — Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Aether.

Oxim $C_{13}H_{14}O_3N_2 = C_{13}H_{13}(NO_2):N.OH$. Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 179—180° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn (K., *A.* **303**, 239).

1-Methyl-3-o-Methoxyphenylcyclohexen(6)-on(5) $C_{14}H_{16}O_2 = CH_3.O.C_6H_4.C_6H_6O.CH_3$. *B.* Durch Verseifen des Methylsalicylidenbisacetessigesters mit der zehnfachen Menge 10%iger Kalilauge (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 252). — Würfelähnliche Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 51°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

Oxim $C_{14}H_{17}O_2N = C_{14}H_{16}O:N.OH$. Weisse Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 133° (KN., *A.* **303**, 253).

1-Methyl-3-p-Methoxyphenylcyclohexen(6)-on(5) $C_{14}H_{16}O_2 = CH_3.O.C_6H_4.C_6H_6O.CH_3$. *B.* Durch Verseifen von Anisylidenbisacetessigester mit Kalilauge (KN., *A.* **303**, 249). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether und heissem Ligroïn.

Oxim $C_{14}H_{17}O_2N = C_{14}H_{16}O:N.OH$. Schmelzp.: 108° (aus verdünntem Alkohol) (KN., *A.* **303**, 249).

Methylenäther des 1-Methyl-3-m,p-Dioxyphenylcyclohexen(6)-on(5) $C_{14}H_{14}O_3 = CH_2:O_2:C_6H_3.C_6H_6O.CH_3$. *B.* Durch Kochen von Piperonylidenbisacetessigester mit der zehnfachen Menge 10%iger Kalilauge (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 230). — Weisse Nadeln (aus heissem Ligroïn). Schmelzp.: 84—85°. Kp_{14}: 234°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol, sehr wenig in kaltem Ligroïn.

Oxim $C_{14}H_{15}O_3N = C_{14}H_{14}O_2:N.OH$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 137° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn (KN., *A.* **303**, 231).

4) ***1^2-Methohexadiën(1^1,1^3)-ylon(1^5)-Benzol, Methocinnamylidenaceton*** $C_6H_5.CH:C(CH_3).CH:CH.CO.CH_3$. *B.* Aus α-Methylzimmtaldehyd und Aceton in alkalischer Lösung (SCHOLTZ, *B.* **32**, 1936). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 62°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit conc. Schwefelsäure eine blutrothe Färbung.

Oxim $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5.CH:C(CH_3).CH:CH.C(:N.OH).CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 128° (SCH., *B.* **32**, 1937). — Liefert bei der trockenen Destillation α,β'-Dimethyl-α'-Phenylpyridin.

5) ***1-Methyl-3-Benzalcyclopentanon(2)*** $\begin{matrix} CH_2.CH.CH_3 \\ | \quad\quad > CO \\ CH_2.C:CH.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei der Condensation von 1-Methylcyclopentanon(2) mit Benzaldehyd (SPERANSKI, *Ж.* **34**, 14; *C.* **1902** I, 1221). — Nadeln vom Schmelzp.: 123—124°. Leicht löslich in Aether und Essigester.

6. Ketone $C_{14}H_{16}O$.

1) ***Oktin(1^2)-oylbenzol, Heptinylphenylketon, Normalamyl-Benzoylacetylen*** $CH_3(CH_2)_4.C:C.CO.C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Heptins(1) (Spl.

Bd. I, S. 27) und Benzoylchlorid (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **131**, 710; *Bl.* [3] **25**, 306). — Schmelzp.: —5°. Kp_{19}: 177—179°. Bei Einwirkung von Semicarbazid entstehen Phenylamylpyrazol (Spl. zu Bd. IV, S. 943) und Hydrazodicarbonamid (Spl. Bd. I, S. 847) (M., D., *Bl.* [3] **25**, 307). Bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure entsteht Benzoylcaproylmethan (Spl. zu Bd. III, S. 274). Giebt beim Kochen mit wässeriger, 10%iger Kalilauge Heptanon(2) (Spl. Bd. I, S. 510), Acetophenon (S. 90—91), normale Capronsäure (Spl. Bd. I, S. 155) und Benzoësäure (M., D., *C. r.* **131**, 802).

2) ***1-Methyl-4-Benzalcyclohexanon(3)*** (zur Constitution vgl.: TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 304) $CH_3.CH<\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CH_2\end{matrix}>C:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen eines Gemisches aus 1-Methylcyclohexanon(3) (Spl. Bd. I, S. 517—518) und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit Natriumäthylat (WALLACH, *B.* **29**, 1597). — Krystalle. Schmelzp.: 59°. Kp_{13}: 190—200°. Mit Aceton + Natriumäthylat entsteht Benzylidenorthopulegon (S. 144). Wird von Natrium + Alkohol zu 1-Methyl-4-Benzylcyclohexanol(3) (Spl. Bd. II, S. 653, Nr. 5b), von 2%igem Natriumamalgam in Gegenwart von Alkohol zu 1-Methyl-4-Benzylcyclohexanon(3) (S. 134) reducirt. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung β-Methyladipinsäure (Spl. Bd. I, S. 301) und Benzoësäure (T.).

Oxim $C_{14}H_{17}ON = C_{14}H_{16}:N.OH$. Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 109—110° (W.). Bei der Reduction mit Natrium + Alkohol entsteht Benzylhexahydro-m-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 329).

3) ***1-Methyl-3-p-Tolylcyclohexen(6)-on(5)*** $CH_3.C<\begin{matrix}CH.CO\\CH_2.CH(C_7H_7)\end{matrix}>CH_2$. *B.* Neben β-p-Tolylglutarsäure, durch Erwärmen von 5 g p-Methylbenzylidenbisacetessigester mit 5 g Kali in 6 ccm Wasser (FLÜRSCHEIM, *B.* **34**, 790). — Krystalle (aus viel Ligroïn). Schmelzp.: 46°. Kp_{16}: 198—202°. Sehr leicht löslich.

Oxim $C_{14}H_{17}ON = (CH_3)(CH_3.C_6H_4)C_6H_6(:N.OH)$. Schmelzp.: 125—126°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Aether, Alkohol und Benzol (F., *B.* **34**, 791).

7. Benzalmethylheptenon $C_{15}H_{18}O = C_8H_{12}O(:CH.C_6H_5)$.

Benzylidenverbindung des Monobrommethylheptenons $C_{15}H_{17}OBr = C_8H_{11}OBr:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Brommethylheptenon und Benzaldehyd in Alkohol unter Zusatz von NaOH (WALLACH, BLEMBEL, *A.* **319**, 93). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 155°.

8. Ketone $C_{16}H_{20}O$.

1) ***1-Methyl-3-Cumylcyclohexen(6)-on(5)*** $C_3H_7.C_6H_4.CH<\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.C.CH_3\end{matrix}>CH$. *B.* Durch Verseifung des Cuminalbisacetessigesters (Spl. Bd. II, S. 1177) mit der sechsfachen Menge 10—12%iger Kalilauge (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 243). — Krystalle. Schmelzp.: 27°. Kp_{17}: 210,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit 70%iger Kalilauge in Bis-1-Methyl-3-Cumylcyclohexenon(5) übergeführt (KN., REINECKE, *B.* **32**, 427).

Oxim $C_{16}H_{21}ON = C_{16}H_{20}:N.OH$. Schmelzp.: 124° (aus Alkohol). Leicht löslich in Chloroform und Benzol. Schwer löslich in der Kälte in Aether, Alkohol, Ligroïn und Eisessig, leicht in der Wärme (KN., *A.* **303**, 243).

Bis-1-Methyl-3-Cumylcyclohexenon(5) $C_{32}H_{40}O_2$ =

```
         CH   OH          CH.C6H4.CH(CH3)2
CH3.C//  \C/          HC/  \CH2
    |      |            |     |
  H2C     CH2          OC    C.CH3
     \   /               \\ /
(CH3)2CH.C6H4.CH          CH
```

B. Durch 3-stdg. Kochen von 1-Methyl-3-Cumylcyclohexenon(5) mit 70%iger Kalilauge (KNOEVENAGEL, REINECKE, *B.* **32**, 427). — Krystalle (aus viel Ligroïn). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und heissem Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn.

2) ***Benzylidenthujaketon*** $C_9H_{14}(:CH.C_6H_5)O$. *B.* Aus Thujaketon $C_9H_{16}O$ (Spl. Bd. I, S. 520), Benzaldehyd und Natriummethylat (WALLACH, *B.* **30**, 425). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol.

8. Benzylidenmenthon, 1-Methyl-4-Methoäthyl-2-Benzalcyclohexanon(3)

$C_{17}H_{22}O = \begin{matrix}C_6H_5.CH:C—CO.CH.CH(CH_3)_2\\ \cdot \qquad\qquad \cdot \\ CH_3.CH.CH_2.CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus dem Chlorderivat $C_{17}H_{23}OCl$ (Schmelzp.: 140°) oder dem Bromderivat $C_{17}H_{23}OBr$ (Schmelzp.: 115°) des Benzylmenthons

(S. 134) durch Einwirkung von Natriumäthylat (WALLACH, *B.* **29**, 1599; MARTINE, *C. r.* **133**, 42). Man erhält das gleiche rechtsdrehende ölige Product (s. u. sub a), ob man bei der Bereitung des Chlorderivats $C_{17}H_{23}OCl$ bezw. des Bromderivats $C_{17}H_{23}OBr$ vom rechtsdrehenden oder linksdrehenden Menthon (Hptw. Bd. III, S. 478—479 u. Spl. dazu) ausgegangen ist (M.). Bei der Bereitung des Bromderivats $C_{17}H_{23}OBr$ erhält man indessen ausser dem krystallisirten Bromderivat vom Schmelzp.: 115° (S. 134) ein Oel, das durch Zersetzung mit alkoholischem Kali ein linksdrehendes öliges Product von der Zusammensetzung des Benzylidenmenthons liefert. Bewirkt man die Zersetzung des Chlorderivats $C_{17}H_{23}OCl$ durch alkoholisches Kali bei einer ca. 55° nicht übersteigenden Temperatur (HALLER, Privatmitth.), so erhält man ein Product, aus welchem durch fractionirte Krystallisation in grösserer Menge das krystallisirte Benzylidenmenthon vom Schmelzp.: 51° (s. u. sub b), in kleinerer Menge das krystallisirte Benzylidenmenthon vom Schmelzp.: 47° (s. u. sub c) abgeschieden werden kann (M., *C. r.* **134**, 1437).

a) ***Rechtsdrehendes öliges Benzylidenmenthon*** (Gemisch von Isomeren). *B.* s. oben. — Dickes Oel. Kp_{12}: 188—189° (W.). Kp_{15}: 195—196°. $[\alpha]_D$: +22,8—24,3° (M., *C. r.* **133**, 41). Regenerirt mit HCl das Chlorderivat $C_{17}H_{23}OCl$ des Benzylmenthons (S. 134). Giebt bei der Reduction Benzylmenthol (Spl. Bd. II, S. 653) (W., *A.* **305**, 263).

Oxim $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{16}(:N.OH):CH.C_6H_5$. Wollige Nadeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 161° (W., *A.* **305**, 265).

b) ***Linksdrehendes Benzylidenmenthon vom Schmelzp.: 51°.*** *B.* s. oben. — Tafeln. Schmelzp.: 51°. Löslich in Alkohol, Aether, Petroleumäther u. s. w. $[\alpha]_D$: —185°50′ (in 6%iger alkoholischer Lösung (M.). Wird durch $KMnO_4$ in verdünnter wässeriger Lösung zu Benzoësäure und α-Methyl-α′-Isopropyladipinsäure (= Dihydrocamphersäure, vgl. Spl. Bd. I, S. 311) oxydirt. — Das Oxim bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 172°.

c) ***Linksdrehendes Benzylidenmenthon vom Schmelzp.: 47°.*** *B.* s. oben. — Nadeln. Schmelzp.: 47°. Leichter löslich als das Stereoisomere vom Schmelzp.: 51° (s. o. sub b). $[\alpha]_D$: —258,5° (in 6%iger alkoholischer Lösung). — Das Oxim bildet Nadeln vom Schmelzpunkt: 153°.

9. Tetradekyl-Benzoylacetylen $C_{23}H_{34}O = C_{14}H_{29}.C:C.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Tetradekylacetylencarbonsäurechlorid, Benzol und $AlCl_3$ (KRAFFT, HEIZMANN, *B.* **33**, 3590). — Wachsartige Masse. Kp_0: 145°.

F. *Ketone $C_nH_{2n-14}O$ (*S. 173—177*).

I. *Ketone $C_{12}H_{10}O$ (*S. 173—175*).

1) ****Methyl-α-Naphtylketon, α-Acetonaphton, α-Acetonaphtalin*** $CH_3.CO.C_{10}H_7$ (*S. 173—174*). Durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid entsteht α-Naphtyldimethylcarbinol (GRIGNARD, *Bl.* [3] **25**, 497).

***α-Aceto-β-Naphtol, 1-Aethanoylnaphtol(2)** $C_{12}H_{10}O_2 = CH_3.CO.C_{10}H_6.OH$ (*S. 174*). ***Methyläther** $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3.CO.C_{10}H_6.O.CH_3$ (*S. 174, Z. 24 v. o.*). Kp_{22}: 205°. — Pikrat $C_{13}H_{12}O_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 135—136° (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 637).

α-Aceto-α-Naphtol, 1-Aethanoylnaphtol(4) $C_{12}H_{10}O_2 = CH_3.CO.C_{10}H_6.OH$. *B.* Aus seinem Aethyläther (s. u.) durch Erwärmen mit $AlCl_3$ (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3534). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 98°.

Methyläther $C_{13}H_{12}O_2 = (CH_3.CO)^1C_{10}H_6(O.CH_3)^4$. *B.* Aus α-Naphtolmethyläther, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (G., EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1208). — Sechsseitige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 71—72°. Siedet unzersetzt oberhalb 350°.

Aethyläther $C_{14}H_{14}O_2 = (CH_3.CO)^1C_{10}H_6(O.C_2H_5)^4$. *B.* Aus α-Naphtoläthyläther, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (G., E., M., *B.* **23**, 1209). — Säulen. Schmelzp.: 78—79°.

Dichlorseleno-Methyl-α-Naphtylketon $C_{24}H_{18}O_2Cl_2Se = (C_{10}H_7.CO.CH_2)_2SeCl_2$. *B.* Aus Methyl-α-Naphtylketon und $SeCl_4$ in Aether (KUNCKELL, ZIMMERMANN, *A.* **314**, 294). — Weisse, krümelige Masse. Schmelzp.: 116°.

Dichlortelluro-Methyl-α-Naphtylketon $C_{24}H_{18}O_2Cl_2Te = (C_{10}H_7.CO.CH_2)_2TeCl_2$. *B.* Aus Tellurtetrachlorid und Methyl-α-Naphtylketon (ROHRBAECH, *A.* **315**, 18). — Krystalle (aus Chloroform). Schmelzp.: 203—204°.

2) ****Methyl-β-Naphtylketon*** $CH_3.CO.C_{10}H_7$ (*S. 174—175*). Schmelzp.: 53° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 313). Giebt bei Einwirkung von Magnesiummethyljodid das β-Naphtylmethoäthen (GRIGNARD, *Bl.* [3] **25**, 498).

***Methyl-Oxynaphtylketon** $C_{12}H_{10}O_2 = CH_3.CO.C_{10}H_6.OH$ (*S. 174 175*). a) ***2-Acetonaphtol(1)** (*S. 174—175*). Zur Constitution vgl.: FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1946; ULLMANN, *B.* **30**, 1466. — Der **Aethyläther** ist flüssig.

S. 174, Z. 19 v. u. statt: „A. 21" lies: „B. 21".

S. 174, Z. 17—15 v. u. streiche den Satz: „Der Aethyläther desselben(?) .... (Hartmann, Gattermann, B. **25**, *3534)."*

Die Angaben über **Methyläther** *und* **Aethyläther** *im Hptw. Bd. III, S. 174, Z. 9—4 v. u. sind hier zu streichen, da sie sich auf die Aether des 1-Aethanoylnaphtols(4) (vgl. Spl. Bd. III, S. 141) beziehen.*

Acetat $C_{14}H_{12}O_3 = (CH_3.CO)^2C_{10}H_6(O.CO.CH_3)^1$. *Darst.* Man kocht 1 Thl. Acetonaphtol (Hptw. Bd. III, S. 174, Z. 21 v. u.) mit 3—3½ Thln. Essigsäureanhydrid und 1 Thl. wasserfreiem Natriumacetat, bis $FeCl_3$ in der alkoholischen Lösung keine Grünfärbung mehr hervorbringt (ULLMANN, *B.* **30**, 1467). — Bräunliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 103,5°. Schwer löslich in CS_2, sonst leicht löslich. Durch Alkalien leicht verseifbar.

Benzoat $C_{19}H_{14}O_3 = (CH_3.CO)^2C_{10}H_6(O.CO.C_6H_5)^1$. *B.* Beim Kochen von 2-Acetonaphtol(1) mit Benzoylchlorid (U., *B.* **30**, 1467). — Bräunliche Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 96,5°.

ω-Bromacetonaphtol $C_{12}H_9O_2Br = (CH_2Br.CO)^2C_{10}H_6(OH)^1$. *B.* Man giebt 1 Mol.-Gew. Brom zu in CCl_4 gelöstem Acetonaphtol (U., *B.* **30**, 1468). — Nadeln. Schmelzpunkt: 124,5°.

Dibrom-Acetonaphtol $C_{12}H_8O_2Br_2 = (CH_2Br.CO)^2C_{10}H_5Br(OH)^1$. *B.* Beim Bromiren von Acetonapthol-Acetat (s. o.) in Eisessig (U., *B.* **30**, 1468). — Gelbliche Nädelchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 136,5°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Essigester, sehr wenig in Alkohol und Ligroïn, löslich in Natronlauge mit rother Farbe (unter Zersetzung). Condensirt sich mit Piperonal zu einem Bromdioxynaphtoflavonmethylenäther.

Acetat $C_{14}H_{10}O_3Br_2 = (CH_2Br.CO)^2C_{10}H_5Br(O.CO.CH_3)^1$. *B.* Beim Bromiren von Acetonaphtol-Acetat (s. o.) in Benzol (U., *B.* **30**, 1468). — Nadeln. Schmelzp.: 124°. Ziemlich löslich in Alkohol.

S. 175, Z. 17 v. o. hinter: „Feine Nadeln" füge hinzu: „— Ba.$\bar{A}_2$ + 3H_2O. Nadeln".

Methyl-Dioxynaphtylketon, 2-Aceto-1,8-Dioxynaphtalin, Peridioxy-Acetonaphton $C_{12}H_{10}O_3 = (CH_3.CO)^2C_{10}H_5(OH)_2^{1,8}$. *B.* Aus 1,8-Dioxynaphtalin durch Eisessig + $ZnCl_2$ (LANGE, D.R.P. 126199; *C.* **1901** II, 1287) oder durch Erhitzen mit verdünntem Alkohol und 1,1,1-Trichloräthan (L., D.R.P. 129036; *C.* **1902** I, 689). Aus dem Diacetylderivat des 1,8-Dioxynaphtalins durch Erhitzen mit Nitrobenzol und $ZnCl_2$ auf 140—150° (L., D.R.P. 129035; *C.* **1902** I, 688). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 100° bis 101°. Der Thonerdelack ist goldgelb. — Das **Diacetylderivat** ist farblos und schmilzt bei 168—169°.

Derivate von Methylnaphtylketonen unbekannter Stellung. **x-Aceto-β-Naphtylamin** $C_{12}H_{11}ON = CH_3.CO.C_{10}H_6.NH_2$. *B.* Beim sehr andauernden Kochen von Acetyl-β-Naphtylamin mit Eisessig und syrupöser Phosphorsäure und darauffolgender Verseifung mit kochender, verdünnter Salzsäure (KÖHLER, D.R.P. 56971; *Frdl.* **III**, 22). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 106°. — **Chlorhydrat.** Gelbe Warzen.

x-Dichloraceto-α-Naphtolmethyläther $C_{13}H_{10}O_2Cl_2 = Cl_2HC.CO.C_{10}H_6.O.CH_3$. *B.* Aus α-Naphtolmethyläther und Dichloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, JOHANNSSEN, *B.* **31**, 172). — Nadeln. Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

x-Dichloraceto-α-Naphtoläthyläther $C_{14}H_{12}O_2Cl_2 = Cl_2HC.CO.C_{10}H_6.O.C_2H_5$. *B.* Aus α-Naphtoläthyläther und Dichloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (K., J., *B.* **31**, 172). — Nadeln. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

x-Bromaceto-α-Naphtolmethyläther $C_{13}H_{11}O_2Br = BrH_2C.CO.C_{10}H_6.O.CH_3$. *B.* Aus α-Naphtolmethyläther und Bromacetylbromid in Gegenwart von $AlCl_3$ (K., SCHEVEN, *B.* **31**, 174). — Grünliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 70°.

x-Bromaceto-α-Naphtoläthyläther $C_{14}H_{13}O_2Br = BrH_2C.CO.C_{10}H_6.O.C_2H_5$. *B.* Aus α-Naphtoläthyläther und Bromacetylbromid in Gegenwart von $AlCl_3$ (K., SCH., *B.* **31**, 174). — Gelblichweisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 119°.

2. *Propanoylnaphtalin, Aethylnaphtylketon $C_{13}H_{12}O = C_2H_5.CO.C_{10}H_7$ (*S. 175 bis 176*).

b) ****β-Derivat, Aethyl-β-Naphtylketon*** (*S. 175—176*). Schmelzp.: 60° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 313).

2-Propanoyl-1,8-Dioxynaphtalin, Peridioxy-Propionaphton $C_{13}H_{12}O_3 = (C_2H_5.CO)^2C_{10}H_5(OH)_2^{1,8}$. Schmelzp.: 101—102° (LANGE, D.R.P. 126199; *C.* **1901** II, 1287).

3. *Ketone $C_{14}H_{14}O$ (*S. 176*).

1) **Propyl-α-Naphtylketon, α-Butyronaphtalin** $C_3H_7.CO.C_{10}H_7$ (*S. 176*). **Propyl-Methoxynaphtylketon, Butyro-Methoxynaphtalin** $C_{15}H_{16}O_2 = C_3H_7.CO.C_{10}H_6.O.CH_3$. a) 1,4-Derivat, α-Derivat. *B.* Entsteht neben dem β- und γ-Derivat (s. u.) beim Zutröpfeln von 1 Mol.-Gew. α-Naphtolmethyläther + 1 Mol.-Gew. Butyrylchlorid, gelöst in CS_2, zu 133 g $AlCl_3$ (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 663). Beim Umkrystallisiren des Rohproducts aus Alkohol scheidet sich zunächst das 1,4-Derivat aus. — Tafeln. Schmelzp.: 49—50°. Wird von $KMnO_4$ zu 1,4-Methyläther-Oxynaphtoësäure oxydirt (R., *Bl.* [3] **17**, 308). — Pikrat $C_{15}H_{16}O_2.C_6H_3O_7N_3$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 90°.

b) β-Derivat. *B.* Siehe oben das α-Derivat; man fällt die alkoholische Mutterlauge des α-Derivats durch Pikrinsäure, worauf nur das β-Derivat ausfällt (R.). — Rhomboëder aus Ligroïn. Schmelzp.: 33—34°. — Pikrat $C_{15}H_{16}O_2.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 103—104°.

c) γ-Derivat. *B.* Siehe oben das β-Derivat (R.). — Flüssig. Kp_{18}: 212—217°. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

2) ***Propyl-β-Naphtylketon, β-Butyronaphtalin*** $C_3H_7.CO.C_{10}H_7$ (*S. 176*). Prismen. Schmelzp.: 52° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 313).

Ketazin $C_{28}H_{28}N_2 = (C_{10}H_7)(C_3H_7)C:N.N:C(C_3H_7)(C_{10}H_7)$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 130° (R., *Bl.* [3] **17**, 313).

4) ***Isopropyl-β-Naphtylketon*** $(CH_3)_2CH.CO.C_{10}H_7$ (*S. 176*). **2-Methopropanoyl-1,8-Dioxynaphtalin** $C_{14}H_{14}O_3 = [(CH_3)_2CH.CO]^2C_{10}H_5(OH)_2^{1,8}$. Schmelzp.: 88° (LANGE, D.R.P. 126199; *C.* **1901** II, 1287). $FeCl_3$ giebt mit der Lösung des Natriumsalzes einen grünen Niederschlag. — Das Diacetylderivat schmilzt bei 105—106°.

5) ***3,6-Dimethyl-2-Aethanoylnaphtalin*** $(CH_3.CO)^2C_{10}H_5(CH_3)_2^{3,6}$ (*S. 176*). ***3,6-Dimethyl-2-Acetonaphtendiol(1,8)** $C_{14}H_{14}O_3 = CH_3.CO.C_{10}H_3(CH_3)_2(OH)_2$ (*S. 176*).

S. 176, Z. 13 v. u. statt: „s. Acetylaceton, Bd. I, S. 1025" lies: „s. Bd. I, S. 1025, Z. 15 v. o.

***Diacetylderivat** $C_{18}H_{18}O_5 = C_{14}H_{12}O(O.C_2H_3O)_2$ (*S. 176*). {Beim Glühen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom entsteht} bei 67—69° schmelzendes Dimethylnaphtalin (COLLIE, WILSMORE, *Soc.* **69**, 298).

Derivate von Ketonen $C_{14}H_{14}O$ unbekannter Stellung. **Oxyisobutyro-β-Naphtol** $C_{14}H_{14}O_3 = HO.C_{10}H_6.CO.C(CH_3)_2.OH$. *B.* Durch 5—6-stdg. Kochen von 20 Thln. β-Naphtol, 200 Thln. Aceton, 19½ Thln. Chloroform und 30—55 Thln. Aetznatron (LINK, D.R.P. 80986; *Frdl* **IV**, 105). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 122—123°.

Oxyisobutyro-α-Naphtol $C_{14}H_{14}O_3 = HO.C_{10}H_6.CO.C(CH_3)_2.OH$. *B.* Durch 5—6-stdg. Kochen von 20 Thln. α-Naphtol, 200 Thln. Aceton, 19½ Thln. Chloroform und 30—55 Thln. Aetznatron (L., D.R.P. 80986; *Frdl.* **IV**, 105). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, sehr wenig in heissem Wasser.

Siehe auch die **Butyro-Methoxynaphtaline** (β und γ) *oben sub Nr.* ***3, 1.***

4. *Ketone $C_{15}H_{16}O$ (*S. 176—177*).

2) ***Isobutyl-β-Naphtylketon*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.C_{10}H_7$ (*S. 177*). Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 36°. Kp_9: 182—184° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 313).

2-Methobutanoyl-1,8-Dioxynaphtalin $C_{15}H_{16}O_3 = [(CH_3)_2CH.CH_2.CO]^2C_{10}H_5(OH)_2^{1,8}$. Schmelzp.: 71—72° (LANGE, D.R.P. 126199; *C.* **1901** II, 1287). — Das Diacetylderivat schmilzt bei 110—111°.

5. Ketone $C_{16}H_{18}O$.

1) ***Benzylidennopinon*** $C_6H_5.CH:C_9H_{12}O$. *B.* Aus Nopinon (S. 83) und Benzaldehyd (WALLACH, *C.* **1899** II, 1052; *A.* **313**, 365). — Schmelzp.: 106—107°.

2) ***Benzylidenisoacetophoron.*** **m-Nitroderivat** $C_{16}H_{17}O_3N = NO_2.C_6H_4.CH:C_9H_{12}O$. *B.* Aus den Componenten durch HCl-Gas (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 226). — Schwefelgelbe, zu Kügelchen vereinigte Nadeln (aus Chloroform durch Petroleumäther). Schmelzp.: 159—161°. Leicht löslich in den meisten Mitteln ausser Petroleumäther.

6. Ketone $C_{17}H_{20}O$.

1) ***Benzylidendihydrocarvon*** $C_{10}H_{14}O:CH.C_6H_5$. *B.* Dihydrocarvon und Benz-

aldehyd werden mittels Natriumäthylats condensirt (WALLACH, *A.* **305**, 268). — Kp_{10}: 187—190°.

Hydroxylaminderivat $C_{17}H_{23}O_2N$ (ein Oxaminoketon). *B.* Aus Benzylidendihydrocarvon und alkalisch-alkoholischem Hydroxylamin (W., *A.* **305**, 269). — Nadeln. Schmelzp.: 145—146°.

2) ***Benzylidenorthopulegon*** $C_{10}H_{14}O:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Orthopulegon, Benzaldehyd und alkoholischer Kalilauge (WALLACH, *B.* **29**, 2959). Aus 1-Methyl-4-Benzalcyclohexanon(3) (S. 140) mit Aceton und Natriumäthylat (W., *B.* **29**, 2960). — Schmilzt gegen 83—84°.

3) ***Benzylidenpulegon*** $C_{10}H_{14}O:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Versetzen eines Gemisches von 30 g Pulegon, 21 g Benzaldehyd und 10 g Alkohol mit Natriumäthylat (WALLACH, *A.* **305**, 267). — Kp_{12}: 202—203°.

4) ***Benzoylcamphen*** $C_8H_{14}<\overset{C.CO.C_6H_5}{\underset{CH}{\vdots}}$.

1-Oxy-2-Benzoylcampher $C_{17}H_{20}O_2 = C_8H_{14}<\overset{C.CO.C_6H_5}{\underset{C.OH}{\vdots}}$ *s. Enolform des α-Benzoylcamphers, Spl. zu Bd. III, S. 280.*

G. *Ketone $C_nH_{2n-16}O$ (*S. 177—239*).

Bildungsweisen:

3) *{Beim Behandeln . . . . mit $AlCl_3$} (*S. 177*). Statt $AlCl_3$ kann auch (bei hochsiedenden Säurechloriden) $SbCl_3$ benutzt werden (COMSTOCK, *Am.* **18**, 549).

Benzophenon und seine Substitutionsproducte können durch *Erhitzen mit Anilin* in die entsprechenden Phenylimine $R.C(:N.C_6H_5).R'$ verwandelt werden; diese Reaction erfolgt indessen nur dann leicht, wenn mindestens ein Orthosubstituent vorhanden ist (GRÄBE, *B.* **32**, 1678).

Bei der *Reduction* mit Natrium in Amyl- oder besser Aethyl-Alkohol liefern aromatische Ketone in sehr guter Ausbeute Kohlenwasserstoffe, Benzophenon z. B. Diphenylmethan (Spl. Bd. II, S. 109) (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 998).

Ueber die *Spaltung* von Homologen des Benzophenons durch Halogenwasserstoffsäuren in Kohlenwasserstoffe und Säuren vgl. auch WEILER, *B.* **32**, 1908.

Während die alkylirten p-Aminobenzophenone in Gegenwart von $POCl_3$ sich allgemein mit Aminen, deren p-Stellung unbesetzt ist, zu Triphenylmethankörpern condensiren, geben sie in Gegenwart von conc. Schwefelsäure Triphenylmethan-Farbstoffe nur mit solchen Aminen, welche wenigstens zwei aromatische Ringe mit dem Stickstoff verbunden haben; einer dieser Ringe muss ein Phenyl sein und die p-Stellung zum Stickstoffatom unbesetzt enthalten (LEMOULT, *C. r.* **132**, 888).

1. *Acenaphtenon, peri-Naphtoylmethylen $C_{12}H_8O = C_{10}H_6<\overset{CO}{\underset{CH_2}{\vdots}}$ (*S. 178*).

1,1-Dibromacenaphtenon, Peri-Naphtoyldibrommethylen $C_{12}H_6OBr_2 = C_{10}H_6<\overset{CO}{\underset{CBr_2}{\vdots}}$. *B.* Aus Peri-Naphtoylazomethylen $C_{12}H_6ON_2$ (s. Spl. zu Bd. III, S. 404) durch Brom in Chloroform (BEREND, HERMS, *J. pr.* [2] **60**, 18; H., *C.* **1899** I, 114). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 160—161°.

2. *Ketone $C_{13}H_{10}O$ (*S. 179—211*).

1) ****Benzophenon*** (Ringformel mit Bezifferung 2′, 3′, 4′, 5′, 6′, 1′ —CO— 1, 2, 3, 4, 5, 6) (*S. 179—211*). *B.* Aus Iz-2,3-Oxyphenylindazol (Hptw. Bd. IV, S. 1012) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, wie auch neben Isooxyphenylindazol beim Behandeln der Lösung in verdünnter Natronlauge mit Wasserdampf (AUWERS, *B.* **29**, 1266). Durch Erhitzen des Ammonsalzes des Diphenylnitromethans (Spl. Bd. II, S. 110) in trockenem Zustande über 150° (KONOWALOW, *Ж.* **32**, 73; *C.* **1900** I, 1092). Die $AlCl_3$-Verbindung des Benzophenons entsteht durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. der Verbindung $C_6H_5.COCl + AlCl_3$ (Hptw. Bd. II, S. 1156, Z. 30 v. u.) auf 1 Mol.-Gew. Benzol in CS_2 (BOESEKEN, *R.* **19**, 21). — *Darst.* Man kocht 12 Stunden 70 g Benzol mit 112 g Benzoylchlorid und 300 g $SbCl_3$ (COMSTOCK, *Am.* **18**, 551). Man trägt in ein Gemisch von 5 Gew.-Thln. Benzol und 7 Gew.-Thln. Benzoyl-

chlorid 7 Gew.-Thle. sublimirtes Eisenchlorid in kleinen Portionen ein, wäscht das nach dem Aufhören der Salzsäureentwickelung krystallinisch erstarrte Product mit Wasser und dann mit verdünnter Na_2CO_3-Lösung, nimmt darauf mit Aether auf und destillirt (Ausbeute 70 % der Theorie) (NENCKI, STÖBER, *B.* **30**, 1768; vgl. dazu N., *B.* **32**, 2415).

Krystallisationsgeschwindigkeit: FRIEDLÄNDER, TAMMANN, *Ph. Ch.* **24**, 152; T., *Ph. Ch.* **29**, 51. Ueber Krystallisation von unterkühltem Benzophenon: SCHAUM, *Ph. Ch.* **25**, 722. Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck: T., *W.* **66**, 491; HULETT, *Ph. Ch.* **28**, 664. Kp: 296—299° (A.); Kp_0: 95° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 2240). Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328. D^{50}_{50}: 1,0976. D^{95}_{95}: 1,0897. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1243. 1 g löst sich bei 17,6° in 7,4 ccm Alkohol (97 %), bei 14,6° in 5,2 ccm Eisessig, bei 12,7° in 5,7 ccm Aether (DERRIEN, *C. r.* **130**, 721). Schmelzwärme, specifische Wärme: TAMMANN, *Ph. Ch.* **29**, 51. Bei der Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine alkoholische Lösung des Benzophenons entsteht Benzpinakon (Spl. Bd. II, S. 676) neben Acetaldehyd (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 98; *B.* **33**, 2911; vgl. DE CONINCK, DERRIEN, *C. r.* **130**, 1768). Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol entsteht in fast theoretischer Menge Diphenylmethan (Spl. Bd. II, S. 109) (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 999). Ueber die Einwirkung von NH_3 und Anilin auf Benzophenon und Substitutionsproducte desselben vgl.: GRÄBE, *B.* **32**, 1678. Benzophenon wird durch eine 1 %ige Lösung von HCl in Methylalkohol nicht ketalisirt (MACKENZIE, *Soc.* **79**, 1211). Geht bei der Einwirkung von Malonester + festem Natriumäthylat fast vollständig in Benzhydrol (Spl. Bd. II, S. 656) über (STOBBE, HEUN, *B.* **34**, 1957). Condensation mit Phenylessigester und Benzylcyanid: ST., ZEITSCHEL, *B.* **34**, 1963. Verbindet sich nicht mit Phosphorsäure und wird beim Kochen damit nicht verändert (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1565).

$C_{13}H_{10}O.AlCl_3$. Krystalle, sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit (BOESEKEN). — Aluminiumbromidverbindung. Molekularformel: $2C_{13}H_{10}O + Al_2Br_6$ (ELMER, KOHLER, *Am.* **24**, 393).

*S. 179, Z. 6—8 v. o. streiche die Angabe: „Beim Erhitzen von Thionyl-1-Aminoäthylphen .... B. **26**, 2167)".*

S. 179, Z. 9 v. o. statt: „190—210°" lies: „290—315°".

*S. 179, Z. 25 v. u. statt: „B **8**" lies: „B. **7**".*

*„Allotropes" oder „metastabiles" Benzophenon (*S. 179—180*). Ueber Bildung aus stabilem Benzophenon vgl.: SCHAUM, *A.* **300**, 210, 214. Entsteht bei sehr langem Einleiten von Luft in die wässerig-alkoholische Lösung des Benzophenons (DE CONINCK, *C r.* **130**, 40).

Verbindung $C_{33}H_{25}O_3Cl_{10}Fe_3 = (C_6H_5.CO.C_6H_5, FeCl_3)_2, C_6H_5.COCl, FeCl_3$. *B.* Durch Eintragen von (7 g) sublimirtem $FeCl_3$ in ein Gemisch von (18 g) Benzol und (32 g) Benzoylchlorid (NENCKI, *B.* **32**, 2415). — Gelbbraune, krystallinische Masse, die an der Luft zerfliesst. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Wird von Wasser unter Entwickelung von HCl und Bildung eines Gemisches von Benzophenon und Benzoësäure zerlegt.

Dimethylacetal des Benzophenons, Dimethoxydiphenylmethan $C_{15}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(O.CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von 23,7 g Benzophenonchlorid (Spl. Bd. II, S. 110) in Natriummethylat (aus 44 g $CH_3.OH$ und 4,6 g Natrium) (MACKENZIE, *Soc.* **69**, 987); nach beendeter Reaction giesst man 50 g absoluten Methylalkohol hinzu und kocht 3 Stunden. — Rhombisch-pyramidale (MARSHALL) Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 106,5° bis 107°. Kp: 288—290°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether und heissem Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Beständig gegen Alkalien. Säuren bewirken Zerlegung unter Abscheidung von Benzophenon. Bei der Nitrirung mit rauchender Salpetersäure entstehen 4,4'-Dinitrobenzophenon (S. 147) und 3,3'-Dinitrobenzophenon (Hptw. Bd. III, S. 181). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Diphenylmethylenanilin (S. 150) (MACKENZIE, *Soc.* **79**, 1211).

Diäthoxydiphenylmethan $C_{17}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(O.C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Dimethoxyderivat (s. o.) (MACK.). — Monokline (MARSHALL, *Soc.* **69**, 991) Prismen aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 51,5—52°. Kp: 294—295°. Sehr leicht löslich in Aether, Ligroïn und heissem Alkohol. Beim Stehen über Vitriolöl hinterbleibt Benzophenon.

Bispropyloxydiphenylmethan $C_{19}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C(O.CH_2.CH_2.CH_3)_2$. *B.* Aus Benzophenonchlorid (Spl. Bd. II, S. 110) und Natriumpropylat (Hptw. Bd. I, S. 229) beim Erhitzen (MACK., *Soc.* **79**, 1206). — Farblose Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 33—34,5°. Kp_{40}: 204°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Bisisobutyloxydiphenylmethan $C_{21}H_{28}O_2 = (C_6H_5)_2C[O.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. Platten. Schmelzp.: 35—37°. Kp_{35}: 210° (MACK., *Soc.* **79**, 1207). Zerfällt beim Stehen in Benzophenon und Isobutyläther (Hptw. Bd. I, S. 298).

Bisbenzyloxydiphenylmethan $C_{27}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C(O.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Analog dem Dimethoxyderivat (S. 145) (MACK., *Soc.* **69**, 992). — Schmelzp.: 104—105°. Kp_{40}: 305°. Schwer löslich in kaltem Holzgeist, leicht in heissem Ligroïn.

Benzilsäurederivat des Benzophenons $(C_6H_5)_2C{<}^{O-}_{CO_2}{>}C(C_6H_5)_2$, *s. „Benzilsäurebenzhydroläther" Hptw. Bd. II, S. 1697.*

Diäthylmercaptol des Benzophenons $C_{17}H_{20}S_2 = C_6H_5.C(S.C_2H_5)_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenon in Eisessiglösung und 2 Mol.-Gew. Aethylmercaptan (Hptw. Bd. I, S. 348) beim Einleiten von Salzsäuregas und Stehenlassen mit Chlorzink (POSNER, *B.* **33**, 3168). — Farbloses Oel.

Disulfon, Diäthylsulfondiphenylmethan $C_{17}H_{20}O_4S_2 = C_6H_5.C(SO_2.C_2H_5)_2.C_6H_5$. *B.* Aus dem Mercaptol (s. o.) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Kühlung (P., *B.* **33**, 3168) — Prismatische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 136—137°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Trimethylenmercaptol des Benzophenons, 2,2-Diphenyltetramethylen-1,3-Disulfid $C_{16}H_{16}S_2 = CH_2{<}^{CH_2.S}_{CH_2.S}{>}C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Trimethylenmercaptan (Spl. Bd. I, S. 129) und Benzophenon mittels HCl-Gas (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1386). — Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, unlöslich in Wasser. Riecht aromatisch.

2,2-Diphenyltetramethylen-1,3-Disulfon $C_{16}H_{16}O_4S_2 = CH_2{<}^{CH_2.SO_2}_{CH_2.SO_2}{>}C(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von in Benzol gelöstem 2,2-Diphenyltetramethylen-1,3-Disulfid (s. o.) mit $KMnO_4$ und verdünnter Schwefelsäure (A., W., *B.* **32**, 1387). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 256—257°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser, Aether und Benzol.

***Chlorbenzophenon** $C_{13}H_9OCl = Cl.C_6H_4.CO.C_6H_5$ (*S. 180*). a) *o-Chlorderivat (*S. 180*). Tafeln (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 45,5°. Kp: 330° (corr.) (GRÄBE, KELLER, *B.* **32**, 1687).

***4,4'-Dichlorbenzophenon** $C_{13}H_8OCl_2 = (C_6H_4Cl)_2CO$ (*S. 180*). Zur Constitution s. MONTAGNE, *R.* **21**, 10. *B.* Aus diazotirtem 3-Amino-4,4'-Dichlorbenzophenon (S. 148) durch alkalische Zinnoxydullösung (M., *R.* **21**, 29). — *Darst.* Aus 4,4'-Dichlorbenzophenonchlorid durch Kochen mit verdünntem Alkohol (NORRIS, GREEN, *Am.* **26**, 496). — Schmelzp.: 147,75°. Kp_{757}: 353° (M.). Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und CS_2.

Trichlorbenzophenon $C_{13}H_7OCl_3 = C_6H_2Cl_3.CO.C_6H_5$. *B.* Bei der Zersetzung von Benzophenonhexachlorid (S. 133) durch Erhitzen (neben viel öligem Product) (MATTHEWS, *Soc.* **73**, 428). Bei der Einwirkung von alkoholischem Natron auf Benzophenonhexachlorid [neben 1,2,4-Trichlorbenzol (Spl. Bd. II, S. 25) und Benzoësäure] (M.). — Hexagonale Prismen aus Aceton. Schmelzp.: 131°.

2,5,2',5'-Tetrachlorbenzophenon $C_{13}H_6OCl_4 = (C_6H_3Cl_2)_2CO$. *B.* Aus 2,5,2',5'-Tetrachlorbenzophenonchlorid durch Kochen mit verdünntem Alkohol (NORRIS, GREEN, *Am.* **26**, 498). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Petroleumäther, weniger löslich in kaltem Alkohol.

***Brombenzophenon** $C_{13}H_9OBr = C_6H_4Br.CO.C_6H_5$ (*S. 180*). a) *o-Bromderivat (*S. 180*). *B.* {.... (CATHCART, V. MEYER, ...}; D.R.P. 65826; *Frdl.* **III**, 994). — Prismen mit sehr steilen Pyramiden (aus Alkohol).

***s-Dibrombenzophenon** $C_{13}H_8OBr_2 = C_6H_4Br.CO.C_6H_4Br$ (*S. 180*). b) *p-Derivat, 4,4'-Dibrombenzophenon (*S. 180*). *Darst.* Man zersetzt 4,4'-Dibrombenzophenonchlorid, welches durch Einwirkung von CCl_4 + $AlCl_3$ auf Brombenzol (Spl. Bd. II, S. 30) in CS_2 erhalten wird, durch Kochen mit verdünntem Alkohol (NORRIS, GREEN, *Am.* **26**, 497). — Schmelzp.: 175—175,5° (corr.) (BILTZ, *A.* **296**, 232); 171—172° (N., G.). Löslich in CS_2, Benzol und heissem Alkohol, weniger löslich in Aether.

2,2'-Dijodbenzophenon $C_{13}H_8OJ_2 = CO(C_6H_4J)_2$. *B.* Aus diazotirtem Diaminobenzophenon (S. 148) und KJ (HEYL, *J. pr.* [2] **59**, 447). — Blättchen. Schmelzp.: 106—107°.

***Nitrobenzophenon** $C_{13}H_9O_3N = C_6H_5.CO.C_6H_4.NO_2$ (*S. 181*). a) *o-Derivat (*S. 181*). *Darst.* Aus rohem o-Nitrodiphenylmethan (Spl. Bd. II, S. 110) durch Chromsäure in Eisessig (v. TATSCHALOW, *J. pr.* [2] **65**, 308).

b) *m-Derivat (*S. 181*). Bei der Elektrolyse in Vitriolöl entsteht 5-Amino-2-Oxybenzophenon (S. 153). — $C_{13}H_9O_3N.AlCl_3$ (BOESEKEN, *R.* **19**, 24).

c) *p-Derivat (*S. 181*). — $C_{13}H_9O_3N.AlCl_3$ (B., *R.* **19**, 25).

***Dinitrobenzophenon** $C_{13}H_8O_5N_2 = CO(C_6H_4.NO_2)_2$ (*S. 181*). *2,2'-Dinitrobenzophenon (*S. 181*). *B.* Aus 2,2'-Dinitrodiphenylmethan durch Oxydation mit CrO_3 (SCHNITZSPAHN, *J. pr.* [2] **65**, 325), sowie mit Brom + Alkali (BERTRAM, *J. pr.* [2] **65**, 330).

S. 181, Z. 22 v. u. statt: „*B.* **24**" *lies*: „*B.* **23**".

*4,4'-Dinitrobenzophenon (*S. 181*). *B.* Durch Eintragen von Diphenyldichloräthylen, $CCl_2:C(C_6H_5)_2$, (Spl. Bd. II, S. 119) in rauchende Salpetersäure unter Kühlung (Höchster Farbw., D.R.P. 58360; *Frdl.* **III**, 78). — Unlöslich in Wasser.

5-Nitro-2-Chlorbenzophenon $C_{13}H_8O_3NCl = C_6H_5.CO.C_6H_3Cl.NO_2$. *B.* Durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf 2-Chlor-5-Nitrobenzoësäure-Chlorid (Spl. Bd. II, S. 778) in Benzollösung (ULLMANN, MALLET, *B.* **31**, 1695). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 86° (corr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160° 2-Amino-5-Nitrobenzophenon (S. 148).

3-Nitro-4,4'-Dichlorbenzophenon $C_{13}H_7O_3NCl_2 = ClC_6H_4.CO.C_6H_3Cl.NO_2$. *B.* Aus 4-Chlor-3-Nitrobenzoësäure-Chlorid (Spl. Bd. II, S. 778), Monochlorbenzol (Spl. Bd. II, S. 25) und $AlCl_3$ in CS_2-Lösung (MONTAGNE, *R.* **21**, 25). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°. Wird durch $SnCl_2$ zu 3-Amino-4,4'-Dichlorbenzophenon (S. 148) reducirt.

m-Nitrotrichlorbenzophenon $C_{13}H_6O_3NCl_3 = C_6H_2Cl_3.CO.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus dem m-Nitrobenzophenonhexachlorid (S. 133) durch alkoholisches Natron [neben 1,2,4-Trichlorbenzol (Spl. Bd. II, S. 25), m-Nitrobenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 771) und einer kleinen Menge einer Azoverbindung] (MATTHEWS, *Soc.* **73**, 430). — Hellgelbe, hexagonale Tafeln (aus Aceton). Schmelzp.: 143°. Sehr leicht löslich in organischen Flüssigkeiten.

3,x-Dinitro-4,4'-Dichlorbenzophenon $C_{13}H_6O_5N_2Cl_2$. *B.* Aus 4,4'-Dichlorbenzophenon (S. 146) oder aus 3-Nitro-4,4'-Dichlorbenzophenon (s. o.) durch Behandeln mit der fünffachen Menge HNO_3 bei 0° (MONT., *R.* **21**, 26). — Schmelzp.: 132,5°.

***Aminobenzophenon** $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH_2$ (*S. 182—184*). a) *o-Derivat (*S. 182*). ***o-Acetaminobenzophenon** $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.C_2H_3O$ (*S. 182*). Ueber den Schmelzpunkt vgl. auch AUWERS, *B.* **29**, 1263. Durch Kochen mit wässerig-alkoholischer Natronlauge entsteht α-Oxy-γ-Phenylchinolin (Spl. zu Bd. IV, S. 429) (CAMPS, *Ar.* **237**, 683).

c) *p-Derivat (*S. 183—184*). Liefert beim Schmelzen mit der fünffachen Menge trockenen Chlorzinks neben anderen Zersetzungsproducten (Benzoësäure) Benzanilid (Spl. Bd. II, S. 729) (DINGLINGER, *A.* **311**, 153). Liefert beim Kochen mit Pyrogallol (Spl. Bd. II, S. 611) in conc. Salzsäure einen beizenfärbenden braunvioletten Farbstoff (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 58689; *Frdl.* **III**, 149). Verwendung zu Azofarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 81152; *Frdl.* **IV**, 752.

***Dimethylaminobenzophenon** $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 183*). b) *p-Verbindung (*S. 183*). *B.* Durch Destillation der 4'-Dimethylaminobenzophenoncarbonsäure(2) (Spl. Bd. II, S. 1000) mit Barythydrat (LIMPRICHT, SEYLER, *A.* **307**, 307; HALLER, GUYOT, *C. r.* **126**, 1248). — *Darst.* Aus Benzanilid (Spl. Bd. II, S. 729), Dimethylanilin (Spl. Bd. II, S. 148) und $POCl_3$; die zunächst entstandene Base $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).C_6H_4.N(CH_3)_2$ zerlegt man durch verdünnte Salzsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 41751; *Frdl.* **I**, 44). — Schmelzp.: 91° (L., S.); 92° (H., G.). Condensirt sich bei Gegenwart von PCl_3 mit Dimethylanilin zu Malachitgrün (Hptw. Bd. II, S. 1084) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 27789; *Frdl.* **I**, 84).

***p-Diäthylaminobenzophenon** $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5.CO.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$ (*S. 183*). *B.* Aus Benzanilid (Spl. Bd. II, S. 729), Diäthylanilin (Spl. Bd. II, S. 153) und $POCl_3$; die zunächst entstandene Farbbase: $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).C_6H_4.N(C_2H_5)_2$ zerlegt man durch verdünnte Salzsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 41751; *Frdl.* **I**, 46).

p-Methylphenylaminobenzophenon $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5.CO.C_6H_4.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus dem Zwischenproduct $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).C_6H_4.N(CH_3).C_6H_5$, das aus Benzanilid (Spl. Bd. II, S. 729), Methyldiphenylamin (Spl. Bd. II, S. 158) und $POCl_3$ entsteht, durch Spaltung mittels Salzsäure (H. F., D.R.P. 41751; *Frdl.* **I**, 46). — Gelblich-weisse Krystalle (aus Petrolnaphta). Schmelzp.: 82°. Kaum noch basisch.

p-Methylbenzylaminobenzophenon $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5.CO.C_6H_4.N(CH_3)(C_7H_7)$. *B.* Benzanilid (Spl. Bd. II, S. 729) giebt mit Methylphenylbenzylamin (Spl. Bd. II, S. 291) und $POCl_3$ die Farbbase $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).C_6H_4.N(CH_3).C_7H_7$, die, durch verdünnte Salzsäure zerlegt, unter Abspaltung von Anilin, p-Methylbenzylaminobenzophenon liefert (H. F., D.R.P. 41751; *Frdl.* **I**, 46). — Gelblichweisse Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 78—79°. Kaum basisch. Fast unlöslich in Salzsäure.

p-Benzophenylurethylan $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.CO_2.CH_3$. *B.* Aus p-Aminobenzophenon (s. o.) und Chlorkohlensäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 465) bei

Zimmertemperatur (DINGLINGER, *A.* **311**, 148). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Zerfällt beim Schmelzen in Methylalkohol und p-Benzophenylisocyanat (s. u.).

*Benzophenylurethan $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$ (*S. 184, Z. 5 v. o.*). *B.* Aus p-Benzophenylisocyanat (s. u.) und Aethylalkohol (D., *A.* **311**, 149).

Bisbenzophenylharnstoff $C_{27}H_{20}O_3N_2 = CO(NH.C_6H_4.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus p-Aminobenzophenon (S. 147) und p-Benzophenylisocyanat (s. u.) in Benzollösung beim Erhitzen bezw. aus p-Aminobenzophenon und Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) in wasserfreiem Benzol (D., *A.* **311**, 150). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwieriger in Aether und Benzol, unlöslich in Petroleumäther.

p-Benzophenylthioharnstoff $C_{14}H_{12}ON_2S = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.CS.NH_2$. *B.* Aus p-Benzophenylsenföl (s. u.) und alkoholischem Ammoniak beim Erhitzen (D., *A.* **311**, 151). — Blättchen. Schmelzp.: 198°.

p-Benzophenylisocyanat $C_{14}H_9O_2N = C_6H_5.CO.C_6H_4.N:CO$. *B.* Aus p-Benzophenylurethylan (S. 147—148) durch Schmelzen und nachfolgende Destillation (D., *A.* **311**, 149). — Gelbes, körniges Pulver (aus Benzol). Schmelzp.: 201°. Unlöslich in Petroleumäther, löslich in Aether. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren theilweise.

p-Benzophenylsenföl $C_{14}H_9ONS = C_6H_5.CO.C_6H_4.N:CS$. *B.* Aus Bisbenzophenylthioharnstoff (s. Hptw. Bd. III, S. 184, Z. 9 v. o.) beim Destilliren mit Phosphorsäure (D: 1,7) (D., *A.* **311**, 150). — Krystalle (aus Aether oder Benzol). Schmelzp.: 122°.

p-Benzophenyloxamidsäureäthylester $C_{17}H_{15}O_4N = C_2H_5.CO_2.CO.NH.C_6H_4.CO.C_6H_5$. *B.* Aus p-Aminobenzophenon (S. 147) und Oxaläther (Spl. Bd. I, S. 279) bei 200° (D., *A.* **311**, 148). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°.

p-Benzophenylsuccinimid $C_{17}H_{13}O_3N = \begin{matrix}CH_2.CO\\ \vert \\ CH_2.CO\end{matrix}\!\!>N.C_6H_4.CO.C_6H_5$. *B.* Aus p-Aminobenzophenon (S. 147) und Bernsteinsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 284) beim Schmelzen (D., *A.* **311**, 148). — Mattgelbe Prismen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 175°.

p-Benzophenylimid des Cinnamoylameisensäure-p-Benzophenylamids $C_{36}H_{26}O_3N_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.N:C(CO.NH.C_6H_4.CO.C_6H_5).CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus p-Aminobenzophenon (S. 147), Benzaldehyd und Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235) in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur (D., *A.* **311**, 152). — Weisse Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 180°.

3-Amino-4,4'-Dichlorbenzophenon $C_{13}H_9ONCl_2 = Cl.C_6H_4.CO.C_6H_3Cl.NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-4,4'-Dichlorbenzophenon (S. 147) durch Reduction mit $SnCl_2$ (MONTAGNE, *R.* **21**, 27). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140,5°. Kp_{11}: 280°. Unlöslich in verdünnten Säuren. Liefert mit $KMnO_4$ p-Chlorbenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 764).

2-Amino-5-Nitrobenzophenon $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5.CO.C_6H_3(NH_2).NO_2$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von 5-Nitro-2-Chlorbenzophenon (5 g) (S. 147) mit alkoholischem Ammoniak (20 ccm) auf 160° (ULLMANN, MALLET, *B.* **31**, 1695). — Gelbrothe Prismen mit blauem Reflex. Schmelzp.: 161,5° (corr.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Aus der gelbrothen Lösung in Säuren fällt Wasser die Base wieder aus.

2'-Amino-2-Nitrobenzophenon $C_{13}H_{10}O_3N_2 = NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Reduction von 2,2'-Dinitrobenzophenon (S. 147) mit Eisenpulver und Eisessig, neben sehr viel 2,2'-Diaminobenzophenon (s. u.) (HEYL, *B.* **31**, 3033; *J. pr.* [2] **59**, 439). — Braungelbe Nadeln. Schmelzp.: 149—150°.

4'-Dimethylamino-3-Nitrobenzophenon $C_{15}H_{14}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Schmelzp.: 173° (Höchster Farbw., D.R.P. 42853; *Frdl.* **I**, 598).

*Diaminobenzophenon $C_{13}H_{12}ON_2 = CO(C_6H_4.NH_2)_2$ (*S. 184—186*). a) *2,2'-Diaminobenzophenon (*S. 184*). *B.* Durch Reduction von 2,2'-Dinitrobenzophenon (S. 147) mit Eisenpulver und Eisessig (neben etwas 2'-Amino-2-Nitrobenzophenon, s. o.) (HEYL, *J. pr.* [2] **59**, 436). Entsteht neben 2,2'-Diaminodiphenylmethan (Spl. zu Bd. IV, S. 976) bei der Behandlung von 2,2'-Dinitrodiphenylmethan mit sauren Reductionsmitteln (BERTRAM, *J. pr.* [2] **65**, 331). — Schmelzp.: 132—133°. Lässt sich diazotiren und bildet ein Tetrazoniumchlorid (gelbe Krystallmassen aus Alkohol und Aether), dessen Kuppelung mit β-Naphtol und seinen Sulfonsäuren rothe bis violette Farbstoffe ergiebt. Lässt sich nicht in ein Oxim oder Phenylhydrazon verwandeln oder in glatter Weise reduciren. — *$C_{13}H_{12}ON_2.2HCl$. Weisse, am Licht sich röthende Blättchen. — $C_{13}H_{12}ON_2.2HBr$. Blätter. Wird durch Wasser zerlegt. — $C_{13}H_{12}ON_2.H_2SO_4 + xH_2O$. Gelbe, verwitternde Prismen. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — $C_{13}H_{12}ON_2.2H_2SO_4$. Röthliche Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{13}H_{12}ON_2.2C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadelbüschel aus Alkohol. Zersetzt sich bei 164°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser.

*Diacetylderivat $C_{17}H_{16}O_3N_2 = CO(C_6H_4.NH.CO.CH_3)_2$ (*S. 184*). Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154° (H., *J. pr.* [2] **59**, 438; B., *J. pr.* [2] **65**, 338).

Tetramethyldi-o-aminobenzophenon $C_{17}H_{20}ON_2 = CO^1[C_6H_4.N^2(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 2,2'-Diaminobenzophenon-Bromhydrat (S. 148) durch Holzgeist bei 100° im Rohre (B., *J. pr.* [2] **65**, 340). — Goldgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 117—118°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Giebt kein Oxim, Phenylhydrazon oder Auramin. Bei gelinder Reduction wird die Verbindung nicht angegriffen, bei energischer unter Bildung von Dimethylamin (Spl. Bd. I, S. 598) zersetzt. — $C_{17}H_{20}ON_2.2H_2SO_4$. Weissgelbe Nädelchen aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{17}H_{20}ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Blättchen aus Alkohol. Zersetzt sich bei 160—162°. Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Aether und Wasser.

c) *2,4'-Diaminobenzophenon (*S. 184*). *Darst.* 2,4'-Dinitrobenzophenon (Hptw. Bd. III, S. 181) wird durch Lösen in Eisessig und Eingiessen in Wasser sehr fein vertheilt und getrocknet; zur innigen Mischung mit 3 Thln. Eisenpulver werden allmählich 1½ Thl. Eisessig hinzugegeben; zuletzt wird erwärmt, die mit Soda verriebene Masse mit Wasser angefeuchtet und mit Weingeist extrahirt (Benöhr, *J. pr.* [2] **65**, 310). — Liefert weder ein Oxim noch ein Phenylhydrazon. — $C_{13}H_{12}ON_2.2HBr$. Tafelförmige, krystallwasserhaltige Krystalle, die leicht verwittern.

***Diacetylderivat** $C_{17}H_{16}O_3N_2 = CO(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$ (*S. 184*). *B.* Aus 2,4'-Diaminobenzophenon (s. o.) durch Acetanhydrid oder Thioessigsäure (Spl. Bd. I, S. 453) (B., *J. pr.* [2] **65**, 312). — Gelbliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 170°.

f) *4,4'-Diaminobenzophenon (*S. 185—186*). Hexagonal rhomboëdrisch (Deecke). Schmelzp.: 244° (corr.) (Biltz, *A.* **296**, 226). Die freie Base oder ihre Diacetylverbindung giebt beim Erhitzen mit salzsaurem m-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 568) einen braungelben Acridinfarbstoff (Höchster Farbw., D.R.P. 89660; *Frdl.* **IV**, 1041). Ueber Azofarbstoffe aus der diazotirten Verbindung bezw. deren Sulfonsäuren vgl. Wichelhaus, D.R.P. 39958; *Frdl.* **I**, 527.

***Tetramethyldi-p-aminobenzophenon** („Michler'sches Keton") $C_{17}H_{20}ON_2 = CO^1[C_6H_4.N^4(CH_3)_2]_2$ (*S. 185—186*). *B.* Durch Erwärmen von Dimethylaminobenzanilid mit Dimethylanilin und $POCl_3$ und Zerlegen des Condensationsproducts mit Säure (H. F., D.R.P. 44077; *Frdl.* **II**, 24, 25). — Giebt bei der Reduction mit Natrium und Alkohol Tetramethyldiaminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 658) (Klages, Allendorff, *B.* **31**, 1002). Kann in Tetramethyldiaminothiobenzophenon (S. 151) durch Zusammenschmelzen mit P_2S_5 oder durch successive Behandlung mit $POCl_3$ und H_2S übergeführt werden (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 39074, 40374; *Frdl.* **I**, 97). {Geht durch Erhitzen mit NH_4Cl .... entsteht Phenylauramin}, vgl. B. A.- u. S., D.R.P. 29060, 38433; *Frdl.* **I**, 99, 102. Durch Erhitzen mit Benzylchlorid auf 170—175° lassen sich die Methylgruppen successive gegen Benzyl austauschen (B. A.- u. S., D.R.P. 72808; *Frdl.* **III**, 84). Condensirt sich bei Gegenwart von PCl_3 mit tertiären, bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure mit manchen secundären aromatischen Basen zu Farbstoffen der Rosanilingruppe, z. B. mit Dimethylanilin (Spl. Bd. II, S. 148) zu Methylviolett (Hptw. Bd. II, S. 1088) (B. A.- u. S., D.R.P. 27789; *Frdl.* **I**, 80; Bayer & Co., D.R.P. 69863; *Frdl.* **III**, 146); das PCl_3 kann durch $POCl_3$, $COCl_2$, $AlCl_3$ und andere Halogenverbindungen ersetzt werden (vgl. auch D.R.P. 29962; *Frdl.* **I**, 86). Condensation mit Phenyl-β-Naphtylamin: J. Meyer, D.R.P. 94500; *C.* **1898** I, 543. Ueber blauviolette Rosanilinfarbstoffe und Sulfonsäuren derselben aus Tetramethyldiaminobenzophenon und m-Alkoxy-Diarylaminen vgl. B. A.- u. S., D.R.P. 62539; *Frdl.* **III**, 142. Ueber Farbstoffe, welche aus Tetramethyldiaminobenzophenon und Dioxynaphtalinen, sowie Pyrogallol mittels $POCl_3$ erhalten werden, vgl. B. A.- u. S., D.R.P. 59868; *Frdl.* **III**, 147; Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 61326; *Frdl.* **III**, 150. — Salzsaures Tetramethyldiaminobenzophenonchlorjodid $C_{17}H_{22}ON_2Cl_4J_2 = CO[C_6H_4.N(CH_3)_2.HCl.ClJ]_2$. *B.* Aus Chlorjodsalzsäure und Tetramethyldiaminobenzophenon in stark salzsaurer Lösung bei 0° (Samtleben, *B.* **31**, 1144). Gelbe Nadeln (aus verdünnter Salzsäure) Schmelzp.: 76°. SO_2 spaltet unter Rückbildung des Ketons ClJ ab. Alkalien bewirken Verharzung. Pikrinsäure liefert das Pikrat des Tetramethyldiaminobenzophenons. — Tetramethyldiaminobenzophenon-Stearat. Schmelzp.: 159° (Gnehm, Rötheli, *Z. Ang.* **1898**, 501).

***Tetraäthyldiaminobenzophenon** $C_{21}H_{28}ON_2 = CO[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$ (*S. 186*). *B.* Analog der Tetramethylverbindung (s. o.) (H. F., D.R.P. 44077; *Frdl.* **II**, 24, 25).

Dimethyldiäthyldiaminobenzophenon $C_{19}H_{24}ON_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Diäthylaminobenzanilid mit Dimethylanilin und $POCl_3$ und Zerlegen des Condensationsproductes mit Säure oder umgekehrt aus Dimethylaminobenzanilid und Diäthylanilin (H. F., D.R.P. 44077; *Frdl.* **II**, 24, 25). — Gelbliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 94°.

Trimethylphenyldiaminobenzophenon $C_{22}H_{22}ON_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_4.N(CH_3)(C_6H_5)$. *B.* Durch Erhitzen von Dimethylaminobenzanilid mit Methyldiphenyl-

amin und $POCl_3$ und Zerlegen des Condensationsproductes mit Säure (H. F., D.R.P. 44077; *Frdl.* **II**, 24). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 141—142°.

Trimethylbenzyldiaminobenzophenon $C_{23}H_{24}ON_2$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_4.N(CH_3).CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch ca. 5-stdg. Erhitzen von Tetramethyldiaminobenzophenon (S. 149) mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid auf 170—175° (B. A.- u. S., D.R.P. 72808; *Frdl.* **III**, 84). — Gelbliche Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 136°.

Dimethyldibenzyldiaminobenzophenon $C_{29}H_{28}ON_2$. *B.* Durch ca. 5-stdg. Erhitzen von Tetramethyldiaminobenzophenon (S. 149) mit 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid auf 170—175° (B. A.- u. S., D.R.P. 72808; *Frdl.* **III**, 85). — Schmelzp.: 182°.

Dibrom-Tetramethyldiaminobenzophenon $C_{17}H_{18}ON_2Br_2 = CO[C_6H_3Br.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Tetramethyldiaminobenzophenon (S. 149) in Chloroformlösung durch Brom (Grimaux, *C. r.* **126**, 1118). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 130—131°.

2,2′-Dinitro-4,4′-Bisdimethylaminobenzophenon $C_{17}H_{18}O_5N_4 = CO[C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2]_2$. *B.* Man löst Tetramethyldiaminobenzophenon (S. 149) in dem 20fachen Gewicht conc. Schwefelsäure und giebt 2 Mol.-Gew. Salpeter hinzu; nach 24 Stunden wird neutralisirt (G., *C. r.* **126**, 1117). — Orangefarbene Krystalle (aus Aceton durch Wasser). Schmelzp.: 165—166°. Reducirbar zu einer nicht krystallisirenden Base, deren Pikrat krystallisirt.

*Verbindungen von Benzophenon mit Basen (*S. 187—188*). ***Phenylimid des Benzophenons, Diphenylmethylenanilin** $C_{19}H_{15}N = (C_6H_5)_2C:N.C_6H_5$ (*S. 188*). *Darst.* 3,5 Thle. Benzophenon, 7 Thle. trockenes Anilin und 1 Thl. geschmolzenes Natriumsulfat werden 18—20 Stunden gekocht (Nägeli, *Bl.* [3] **21**, 785). Durch Zutropfen von Anilin zu auf 240—250° erhitztem Benzophenon (Gräbe, *B.* **32**, 1680). — Schmelzp.: 116° (Dimroth, Zöppritz, *B.* **35**, 991); 113—113,5° (Mackenzie, *Soc.* **79**, 1212). Kp: 356—358° (N.).

Benzophenonanilinchlorhydrat $C_{19}H_{18}ONCl = (C_6H_5)_2C(OH).NH.C_6H_5, HCl$. *B.* Man übergiesst Benzophenon-Phenylimid (s. o.) mit rauchender Salzsäure in der Kälte und lässt 1 Stunde stehen (D., Z., *B.* **35**, 991). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 191—194°. Aeusserst zersetzlich. Mit reinem Wasser entstehen Anilin und Benzophenon. Gegen Salzsäure ist die Verbindung beständiger.

Benzylimid des Benzophenons $C_{20}H_{17}N = (C_6H_5)_2C:N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenonchlorid (Spl. Bd. II, S. 110) und Benzylamin (Spl. Bd. II, S. 286) (Hantzsch, v. Hornbostel, *B.* **30**, 3007). — Krystalle. Schmelzp.: 64°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol.

2-Chlorbenzophenonphenylimid $C_{19}H_{14}NCl = Cl.C_6H_4.C(:N.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen gleicher Theile o-Chlorbenzophenon (S. 146) und Anilin auf 200° (Gräbe, Keller, *B.* **32**, 1687). — Hellgelbe Nadeln oder Säulen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 128°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Phenylimid des Dimethylaminobenzophenons $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5.C(:N.C_6H_5).C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzanilid (Spl. Bd. II, S. 729), Dimethylanilin (Spl. Bd. II, S. 148) und $POCl_3$ (Höchster Farbw., D.R.P. 41751; *Frdl.* **I**, 46). — Gelbliches Krystallpulver (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 151°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Xylylimid des Dimethylaminobenzophenons $C_{23}H_{24}N_2 = C_6H_5.C[:N.C_6H_3(CH_3)_2].C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzoyl-1,3,4-Xylid (Hptw. Bd. II, S. 1166), Dimethylanilin (Spl. Bd. II, S. 148) und $POCl_3$ (H. F., D.R.P. 41751; *Frdl.* **I**, 46). — Gelbliches Krystallpulver. Schmelzp.: 121°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

α-Naphtylimid des Dimethylaminobenzophenons $C_{25}H_{22}N_2 = C_6H_5.C[:N.C_{10}H_7].C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzoyl-α-Naphtalid (Hptw. Bd. II, S. 1167), Dimethylanilin (Spl. Bd. II, S. 148) und $POCl_3$ (H. F., D.R.P. 41751; *Frdl.* **I**, 46). — Gelbliches Krystallpulver (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 167°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Imide diamidirter Benzophenone *s. Hptw. Bd. IV, S. 1172ff. und Spl. dazu.*

Dibenzophenon-p-Urazin $C_{28}H_{20}O_2N_4 = (C_6H_5)_2C:N_2C_2O_2N_2:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus p-Urazin (Spl. Bd. I, S. 831) durch Erhitzen mit der vierfachen Menge Benzophenon bei 250—260° (Purgotti, Viganò, *G.* **31** II, 560). — Monokline (Tacconi) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 164°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether und warmer Essigsäure.

*Hydroxylaminderivate des Benzophenons (*S. 188—191*). ***Benzophenonoxim** $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5.C(:N.OH).C_6H_5$ (*S. 188—189*). Durch Reduction einer alkoholischen Lösung mittels Natrium bildet sich Benzhydrylamin (Spl. Bd. II, S. 350) (Konowalow, *Ж.* **33**. 46; *C.* **1901** I, 1002), desgleichen durch elektrolytische Reduction (Tafel, Pfeffermann, *B.* **35**, 1515). Geht beim Erwärmen mit Benzol + $AlCl_3$ in Benzanilid (Spl. Bd. II, S. 729) über (Gräbe, *B.* **34**, 1781). Wird fast vollständig in Benzanilid um-

gelagert durch Eintragen kleiner Portionen in Antimontrichlorid, welches wenig über seinen Schmelzpunkt erwärmt ist (COMSTOCK *Am.* **19**, 492).

Verbindung mit Kupferchlorür $(C_{13}H_{11}ON)_2CuCl$. *B.* Durch Erwärmung der Lösung des Oxims in Methylalkohol mit Kupferchlorür und etwas HCl auf 60° (C., *Am.* **19**, 491). — Grosse, gelbe Tafeln.

2,4′-Dibrombenzophenonoxim $Br.C_6H_4.C(:N.OH).C_6H_4Br$ *s. Hptw. Bd. III, S. 180, Z. 14 v. u.*

3,4′-Dinitrobenzophenonoxim $C_{13}H_9O_5N_3 = NO_2.C_6H_4.C(:N.OH).C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus 3,4′-Dinitrodiphenylmethan (Spl. Bd. II, S. 111), Isoamylnitrit und Natriumäthylat (Höchster Farbw., D.R.P. 109663; *C.* **1900** II, 458). Aus 3,4′-Dinitrobenzophenon (Hptw. Bd. III, S. 181) und Hydroxylamin (H. F.). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 130—135°.

*S. 191, Z. 5 v. o. füge hinzu: „Auwers, B. **29**, 1264".*

***Thiobenzophenon** $C_{13}H_{10}S = (C_6H_5)_2CS$ (*S. 191*). *B.* Beim Eintragen von 4,5 ccm alkoholischer Schwefelkaliumlösung (enthaltend 0,1124 g K_2S in 1 ccm) in 1 g Benzophenonchlorid (Spl. Bd. II, S. 110) (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **29**, 2944). — Zu langen, blauen Nadeln erstarrendes Oel. Schmilzt bei Handwärme. Kp_{14}: 174°. Bei längerem Stehen an der Luft, sehr rasch bei Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht Benzophenon. Beim Erhitzen mit Kupferpulver entsteht Tetraphenyläthylen (Spl. Bd. II, S. 133).

Mercaptole des Benzophenons *u. deren Sulfone s. Hptw. Bd. III, S. 180 u. Spl. Bd. III, S. 146.*

***Tetramethyldi-p-aminothiobenzophenon** $C_{17}H_{20}N_2S = CS[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (*S. 191—192*). {*B.* Aus Dimethylanilin und $CSCl_2$} (KERN, D.R.P. 37730; *Frdl.* I, 95). {.... Tetramethyldiaminodiphenylmethan .... (WALLACH, ...}; D.R.P. 57963; *Frdl.* III, 86). Aus Tetramethyldi-p-aminobenzophenon (S. 149) durch Zusammenschmelzen mit Schwefelphosphor (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 39074; *Frdl.* I, 97) bezw. durch folgeweise Einwirkung von $POCl_3$ und H_2S (B. A.- u. S., D.R.P. 40374; *Frdl.* I, 97). Durch Erhitzen von 4 Thln. CS_2, 30—40 Thln. Dimethylanilin (Spl. Bd. II, S. 148), 20 Thln. $ZnCl_2$ (100 Stunden) auf 80° (neben Hexamethylparaleukanilin, Hptw. Bd. IV, S. 1195) (WEINMANN, *C.* **1898** I, 1029). Beim Erhitzen von Leukauramin (Hptw. Bd. IV, S. 1169) mit Schwefel auf 140° (MÖHLAU, HEINZE, ZIMMERMANN, *B.* **35**, 377). — Schmelzp.: 202°.

***Benzophenon-o-Sulfonsäure** $C_{13}H_{10}O_4S = HO_3S.C_6H_4.CO.C_6H_5$ (*S. 192*). *B.* Durch Erwärmen von 10 g o-Sulfobenzoësäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 798) mit 20 g $AlCl_3$ in 50 g Benzol (KRANNICH, *B.* **33**, 2486). — Syrup. — $NH_4.C_{13}H_9O_4S + H_2O$. Durchsichtige, monokline Tafeln (SACHS, *Z. Kr.* **34**, 161). Wird bei 110° wasserfrei. Schmelzp.: 202°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — Na. $C_{13}H_9O_4S + 4H_2O$. Monokline Tafeln (GEIPEL, *Z. Kr.* **35**, 614). Schmilzt bei 60° im Krystallwasser, wird oberhalb 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 236°. — *K.Ā + H_2O. Tafeln. Schmelzp.: 211°. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Dicke Krystalle aus wenig Wasser. Wird bei 105° wasserfrei. Schmilzt bei 197—198°.

***Imidanhydrid, Sultim** $C_{13}H_9O_2NS = C_6H_4\langle{}^{C.C_6H_5}_{SO_2}\rangle N$ (*S. 192, Z. 28 v. o.*). *B.* Aus 1 Thl. Pseudosaccharinchlorid (Spl. Bd. II, S. 803), 10 Thln. Benzol und 1 Thl. $AlCl_3$ (FRITSCH, *B.* **29**, 2295). — Tafeln aus Benzol. Mit Benzol + $AlCl_3$ entsteht Diphenylbenzylsultam (Spl. Bd. II, S. 351).

***Benzoylsulfobenzid, Benzoyldiphenylsulfon** $C_{19}H_{14}O_3S = C_6H_5.CO.C_6H_4.SO_2.C_6H_5$ (*S. 192*). a) *o-Derivat (*S. 192, Z. 28 v. u.*). *B.* {.... (REMSEN, SAUNDERS, ...)}; vgl. auch: LIST, STEIN, *B.* **31**, 1663). Aus Sulfobenzid-o-Carbonsäurechlorid (Spl. Bd. II, S. 901) und Benzol durch Eintragen von Aluminiumchlorid bei 80° (CANTER, *Am.* **25**, 108). — Platten oder Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 186° (FRITSCH, *B.* **29**, 2298); 183—184° (C.). Leicht löslich in Benzol.

b) p-Derivat. *B.* 10 g Sulfobenzid-p-Carbonsäurechlorid (Spl. Bd. II, S. 807) werden im doppelten Gewicht Benzol gelöst und bei 70—72° mit 12—15 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt; nach Beendigung der Reaction wird in Wasser gegossen, angesäuert und das Benzol verdampft; das erstarrte Product wird mit Wasser gewaschen (NEWELL, *Am.* **20**, 310). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Benzol und warmem Aether, sehr leicht in heissem Alkohol, unverändert löslich in conc. Salpetersäure oder Schwefelsäure. Scheint durch die Kalischmelze nicht in Benzoësäure und Diphenylsulfon zu zerfallen.

Oxim $C_{19}H_{15}O_3NS = C_6H_5.C(:N.OH).C_6H_4.SO_2.C_6H_5$. *B.* Man löst das Sulfon (s. o.) in heissem Alkohol, versetzt mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin,

dann mit verdünnter Natronlauge, kocht 2 Stunden und säuert an (N., *Am.* **20**, 314). — Krystalle aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 201°. Unlöslich in kaltem Wasser. Spaltet sich beim Erhitzen mit starker Salzsäure in seine Componenten. In einem einzigen Falle wurde ein anscheinend stereoisomeres Oxim in Nadeln vom Schmelzp.: 154° als Nebenproduct erhalten.

*__Benzophenondisulfonsäure__ $C_{13}H_{10}O_7S_2 = CO(C_6H_4.SO_3H)_2$ (*S. 192*). Bei der Kalischmelze erhielt LAPWORTH (*Soc.* **73**, 406) im Gegensatz zu STÄDEL fast ausschliesslich m-Oxybenzoësäure (L., *Soc.* **73**, 404). — Kaliumsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — *$Ba.C_{13}H_8O_7S_2$. Löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser.

*__Chlorid__ $C_{13}H_8O_5S_2Cl_2 = C_{13}H_8O(SO_2Cl)_2$ (*S. 192*). Trikline Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 137—138°. Leicht löslich in Chloroform, heissem Eisessig und Benzol, unlöslich in CS_2 (L., *Soc.* **73**, 405).

Amid $C_{13}H_{12}O_5N_2S_2 = C_{13}H_8O(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 157°. Schwer löslich in heissem Wasser, Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol und Aceton (L., *Soc.* **73**, 405).

Anilid $C_{25}H_{20}O_5N_2S_2 = C_{13}H_8O(SO_2.NH.C_6H_5)_2$. Aus Essigester grosse Krystalle oder sandiges Pulver. Wird bei 167° trübe, schmilzt bei 177—178°. Unlöslich in heissem Wasser, Benzol und Chloroform, leicht löslich in heissem Alkohol (L., *Soc.* **73**, 406).

*__Benzophenonsulfon__ $C_{13}H_8O_3S = SO_2(C_6H_4)_2.CO$ (*S. 192—193*). *B.* Durch Oxydation von Diphenylmethansulfon (L., *Soc.* **73**. 408).

4-Nitrobenzophenonsulfonsäure(2) $C_{13}H_9O_6NS = (NO_2)^4C_6H_3(SO_3H)^2.CO^1.C_6H_5$ (vgl. zur Constitution: NORRIS, *Am.* **24**, 472). *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Mineralsäuren (HOLLIS, *Am.* **23**, 243, vgl. N.). — $NH_4.C_{13}H_8O_6NS$ (bei 210°). — $Na.C_{13}H_8O_6NS + H_2O$. Monokline Krystalle. — $K.C_{13}H_8O_6NS$. Nadeln. — $Mg(C_{13}H_8O_6NS)_2 + 9\frac{1}{2}H_2O$. Monokline Tafeln. — $Ca(C_{13}H_8O_6NS)_2 + 3H_2O$. Dünne Platten. — $Ba(C_{13}H_8O_6NS)_2$. Krystallisirt je nach den Bedingungen mit 3, $3\frac{1}{2}$, 6, 7 oder 11 Mol. Wasser (H., HENDERSON, *Am.* **25**, 6). — $Pb(C_{13}H_8O_6NS)_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Monokline Tafeln.

Chlorid $C_{13}H_8O_5NClS = NO_2.C_6H_3(SO_2Cl).CO.C_6H_5$ bezw. $C_6H_3(NO_2)\left\langle\begin{matrix}CCl.C_6H_5\\ >O\\ SO_2\end{matrix}\right.$. *B.* Aus 20 g unsymm. oder symm. 4-Nitro-2-Sulfobenzoësäure-Chlorid (Spl. Bd. II, S. 806) und 100 ccm Benzol mit 10 g Aluminiumchlorid bei gelindem Erwärmen (HOLLIS, *Am.* **23**, 239; HENDERSON, *Am.* **25**, 5). Aus dem Natriumsalz der Säure (s. o.) durch PCl_5 (Ho.). — Monokline, rhomboëdrische Krystalle aus Benzol + Aether. Schmelzp.: 177° (Ho.).

Sultim $C_{13}H_8O_4N_2S = NO_2.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C.C_6H_5\\ \gg N\\ SO_2\end{matrix}\right.$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) mit conc. Ammoniak bei 100° (Ho., *Am.* **23**, 251). — Körniges Pulver vom Schmelzp.: 234°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150—175° liefert es das Ammoniumsalz der Säure (s. o.).

Sulfonsäuren des Tetramethyl- und Tetraäthyl-p-Diaminobenzophenons s. Höchster Farbw., D.R.P. 38789; *Frdl.* **I**, 93.

Tetramethyldiaminobenzophenonsulfon $C_{17}H_{18}O_3N_2S = SO_2[C_6H_3.N(CH_3)_2]_2CO$. *B.* Durch Kochen seines p-Dimethylaminoanils (vgl. u.) mit Säuren (SACHS, *B.* **33**, 965). — Gelber Niederschlag aus Chloroform + Aether. Schmilzt bei 317° (corr.). Unzersetzt sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer in Eisessig, sonst unlöslich.

Dimethylaminoanil $SO_2[C_6H_3.N(CH_3)_2]_2C:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ s. *Spl. zu Bd. IV, S. 1174.*

*__Oxybenzophenon__ $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.OH$ (*S. 193—195*). a) *__o-Oxybenzophenon__ (*S. 193*).

S. 193, Z. 11 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 36° (C.)“.

o-Oxybenzophenonphenylimid $C_{19}H_{15}ON = HO.C_6H_4.C(:N.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von o-Oxybenzophenon (Hptw. Bd. III, S. 193) mit Anilin auf 190—200° (GRÄBE, KELLER, *B.* **32**, 1684). — Goldgelbe Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 138,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in alkoholischer Kalilauge und verdünnter Salzsäure. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure oder beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in o-Oxybenzophenon und Anilin.

o-Methoxybenzophenonphenylimid $C_{20}H_{17}ON = CH_3O.C_6H_4.C(:N.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von o-Oxybenzophenon-Methyläther (Hptw. Bd. III, S. 193) mit 3 Thln. Anilin auf 200° (G., K., *B.* **32**, 1685). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 77°.

o-Acetoxybenzophenonphenylimid $C_{21}H_{17}O_2N = CH_3.CO.O.C_6H_4.C(:N.C_6H_5).C_6H_5$. Hellgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 129° (G., K., *B.* **32**, 1684). — $C_{21}H_{17}O_2N$.

HCl. Gelb. Zerfällt durch Kochen mit Wasser in o-Oxybenzophenon (Hptw. Bd. III, S. 193), Anilin und Essigsäure.

c) *p-Oxybenzophenon, p-Benzoylphenol (*S. 193—194*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 42. Krystallmessung: BÖRIS, *R. A. L.* [5] **8 II**, 64.

S. 193, Z. 25 v. u. statt: „o-Aminobenzophenon" lies: „p-Aminobenzophenon".

***p-Methoxybenzophenon** $C_{14}H_{12}O_2 = CH_3.O.C_6H_4.CO.C_6H_5$ (*S. 194, Z. 13 v. o.*). — $C_{14}H_{12}O_2.AlCl_3$. Krystalle (BÖSEKEN, *R.* **19**, 22).

***p-Aethoxybenzophenon** $C_{15}H_{14}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.C_6H_5$ (*S. 194, Z. 18 v. o.*). — Kp_{40}: 242° (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1001).

S. 194, Z. 4 v. u. statt: „$C_{21}H_{19}O_2N$." lies: „$C_{21}H_{19}O_2N$ =".

Chloroxybenzophenon $C_{13}H_9O_2Cl = C_6H_5.CO.C_6H_3Cl.OH$. *B.* Aus o-Chlorphenol und Benzoylchlorid in Gegenwart von sublimirtem $FeCl_3$ (NENCKI, STÖBER, *B.* **30**, 1771). — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 176°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung.

S. 195, Z. 6 v. o. statt: „2454" lies: „1454".

Nitrooxybenzophenon $C_{13}H_9O_4N$. a) 5-Nitro-2-Oxybenzophenon $(HO)^2C_6H_3(NO_2)^5.CO^1.C_6H_5$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen von 5-Nitro-2-Chlorbenzophenon (S. 147) mit 1—1½ Mol.-Gew. KOH und etwas Wasser auf 150—160° (ULLMANN, MALLET, *B.* **31**, 1696). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 124—124,5°.

b) 3-Nitro-4'-Oxybenzophenon $(HO)^{4'}C_6H_4.CO^1.C_6H_4(NO_2)^3$. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 42.

3-Nitro-4'-Methoxybenzophenon $C_{14}H_{11}O_4N = CH_3.O.C_6H_4.CO.C_6H_4.NO_2$. — $C_{14}H_{11}O_4N.AlCl_3$ (BÖSEKEN, *R.* **19**, 25).

c) 4-Nitro-4'-Oxybenzophenon $HO.C_6H_4.CO.C_6H_4.NO_2$. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 43.

4-Nitro-4'-Methoxybenzophenon $C_{14}H_{11}O_4N = CH_3.O.C_6H_4.CO.C_6H_4.NO_2$. — $C_{14}H_{11}O_4N.AlCl_3$ (B., *R.* **19**, 25).

***Aminooxybenzophenon** $C_{13}H_{11}O_2N$ (*S. 195*). a) *Die im Hptw. Bd. III, S. 195, Z. 12 v. o. als* **2-Amino-2'-Oxybenzophenon** *aufgeführte Verbindung von Gräbe und Eichengrün* (*A.* **269**, *321*) *ist als 2,2'-Dioxybenzophenonimid* (OH)C₆H₄—C(:NH)—C₆H₄(OH) *erkannt worden* (G., *B.* **32**, 1678).

b) 5-Amino-2-Oxybenzophenon $OH.C_6H_3(NH_2).CO.C_6H_5$. *B.* Bei der Elektrolyse (30 Stunden) von 10 g m-Nitrobenzophenon (S. 146), gelöst in 150 g Vitriolöl (GATTERMANN, *B.* **29**, 3035). — Orangerothe Tafeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 107°. — $C_{13}H_{11}O_2N.HCl$. Nadeln (aus kochendem Alkohol).

c) 4-Amino-2'-Oxybenzophenon $HO.C_6H_4.CO.C_6H_4.NH_2$. **Dimethylaminooxybenzophenon**(?) $C_{15}H_{15}O_2N = OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht unter CO-Abspaltung aus 4'-Dimethylaminobenzophenoncarbonsäure(2) (Spl. Bd. II, S. 1000) durch Erhitzen auf 260° bei 20 mm Druck (LIMPRICHT, SEYLER, *A.* **307**, 306). — Schüppchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in Säuren, kaum löslich in kaustischem Alkali.

d) 4-Amino-3'-Oxybenzophenon $(HO)C_6H_4.CO^1.C_6H_4(NH_2)$. **4-Dimethylamino-3'-Methoxybenzophenon** $C_{16}H_{17}O_2N = CH_3.O.C_6H_4.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Salzsäure auf das aus m-Methoxybenzanilid und Dimethylanilin mittels $POCl_3$ erhaltene Condensationsproduct (Höchster Farbw., D.R.P. 65952; *Frdl.* **III**, 165). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 67°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol, löslich in starker Salzsäure.

4-Diäthylamino-3'-Methoxybenzophenon $C_{18}H_{21}O_2N = CH_3.O.C_6H_4.CO.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. Grünliche Nadeln. Schmelzp.: 120—121°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, kaum löslich in Salzsäure (H. F., D.R.P. 65952; *Frdl.* III, 165).

4-Dimethylamino-3'-Aethoxybenzophenon $C_{17}H_{19}O_2N = C_2H_5.O.C_6H_4.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Analog des Methoxyverbindung (s. o.) (H. F., D.R.P. 65952; *Frdl.* **III**, 165). — Grünliche Nadeln. Schmelzp.: 90°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, löslich in starker Salzsäure.

4-Diäthylamino-3'-Aethoxybenzophenon $C_{19}H_{23}O_2N = C_2H_5.O.C_6H_4.CO.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. Grünliche Nadeln. Schmelzp.: 104°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol, unlöslich in Salzsäure (H. F., D.R.P. 65952; *Frdl.* III, 165).

4-Dimethylamino-3'-Benzyloxybenzophenon $C_{22}H_{21}O_2N = C_6H_5.CH_2.O.C_6H_4.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Grünlichweisse Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 86°. Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, löslich in starker Salzsäure (H. F., D.R.P. 65952; *Frdl.* **III**, 165).

*Dioxybenzophenon $C_{13}H_{10}O_3$ (*S. 195—200*). a) *2,2'-Dioxybenzophenon ($HO.C_6H_4)_2CO$ (*S. 195—197*). Geht durch Erhitzen mit Anilin auf 200° in Xanthon-Phenylimid (s. u.) über (GRÄBE, RÖDER, *B.* **32**, 1689).

*Anhydrid, Xanthon $C_{13}H_8O_2$ = (*S. 195—196*). Zur Theorie der {Bildung aus Phenylsalicylat} s. STROHBACH, *B.* **34**, 4136. *B.* Durch Kochen von diazotirtem 2,2'-Diaminobenzophenon (S. 148) mit Wasser, neben 1-Oxyfluorenon (S. 177) (HEYL, *B.* **31**, 3034). — Liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Bromwasserstoff in Eisessiglösung das $ZnBr_2$-Doppelsalz des Dixanthoxoniumbromids (s. u.) (WERNER, *B.* **34**, 3306). Beim Erhitzen mit P_2S_5 entsteht Xanthion (S. 159) (R. MEYER, SZANECKI, *B.* **33**, 2580).

[Strukturformel: Xanthon, CO und O zwischen zwei Benzolringen, Bezifferung 1–8]

Ueber die Fluorescenz in der Xanthongruppe vgl. R. MEYER, *Ph. Ch.* **24**, 490.

S. 196, Z. 16 v. o. statt: „Paul" lies: „Saul".

Verbindung $Al_2Br_6.2C_{13}H_8O_2$. *B.* Aus Aluminiumbromid und Xanthon in heissem Benzol (KOHLER, *Am.* **27**, 254). — Gelbe Nadeln. Leicht löslich in CS_2 und Benzol.

Imid des 2,2'-Dioxybenzophenons $OH.C_6H_4.C(:NH).C_6H_4.OH$ *s. 2-Amino-2'-Oxybenzophenon Hptw. Bd. III, S. 195, Z. 12 v. o. u. Spl. dazu.*

Phenylimid des Xanthons $C_{19}H_{13}ON = O<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>C:N.C_6H_5$. *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von 2,2'-Dioxybenzophenon (s. o.) mit Anilin unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 200° (GRÄBE, RÖDER, *B.* **32**, 1689). — Goldgelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 134,5°. Unlöslich in Alkalien. Die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grün. Aus der Lösung in conc. Salzsäure scheidet sich ein gelbes Chlorhydrat aus, das beim Kochen mit Wasser in Xanthon (s. o.) und Anilin zerfällt. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Xanthen (Spl. Bd. II, S. 603). Bei der Einwirkung von H_2S auf die alkoholische Lösung bildet sich Xanthion (S. 159).

Xanthonoxim $C_{13}H_9O_2N = O<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>C:N.OH$. *B.* Durch Kochen von Xanthion (s. o.) mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in Alkohol (G., R., *B.* **32**, 1690). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 161°. Die hellgelbe Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt blau.

S. 196, Z. 23 v. u. füge im Citat hinzu: „Behr, van Dorp, B. **7**, *399".*

Tetramethyl-3,6-Diaminoxanthon $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CO[C_6H_3.N(CH_3)_2]_2O$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 15 g Pyronin (Spl. zu Bd. III, S. 737) zu einer Lösung von 30 g rothem Blutlaugensalz und 50 g KOH in 1200 g Wasser (BIEHRINGER, *J. pr.* [2] **54**, 236). Man erwärmt dann längere Zeit auf dem Wasserbade, kocht den abfiltrirten Niederschlag mit $NaHSO_4$-Lösung, wäscht ihn hierauf mit Schwefelsäure von 1 %, löst in Benzol und fällt durch Ligroïn. — Gelbliche Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 240—242°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwer in Aether und Ligroïn. Die Lösungen in Alkohol, Aceton, Chloroform und conc. Schwefelsäure fluoresciren violett, in verdünnten Mineralsäuren grün (R. M., *Ph. Ch.* **24**, 494). Wird von Sn + HCl zu Tetramethyldiaminodiphenylmethanoxyd (Spl. Bd. II, S. 603) reducirt. Brom erzeugt ein Tribromderivat (s. u.). — $C_{17}H_{18}O_2N_2.HCl$. Gelbrothe Nadeln. — $(C_{17}H_{18}O_2N_2.HCl)_2PtCl_4$. Rothgelber, krystallinischer Niederschlag.

Tribromtetramethyldiaminoxanthon $C_{17}H_{15}O_2N_2Br_3$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Eintröpfeln von 2 ccm einer Eisessigbromlösung (1 Vol. Brom, 9 Vol. Eisessig zu einer kochenden Lösung von 0,25 g Tetramethyldiaminoxanthon (s. o.) in 50 ccm Eisessig (B., *J. pr.* [2] **54**, 238). — $C_{17}H_{15}O_2N_2Br_3.3HBr$. Krystalle. Unlöslich in Eisessig (kalt). Verliert bei 140° allen HBr.

*Thioxanthon $C_{13}H_8OS = CO<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>S$ (*S. 197*). Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grün (R. M., SZANECKI, *B.* **33**, 2581). Durch Erhitzen mit P_2S_5 entsteht Thioxanthion (S. 159).

S. 197, Z. 18 v. o. hinter „Vitriolöl" schalte ein: „Ziegler, B. **23**, *2471".*

S. 197, Z. 24 v. o. statt: „Carbonyldiphenylenoxydisulfonsäure" lies: „Carbonyldiphenylenoxyddisulfonsäure".

*Dixanthylen $C_{26}H_{16}O_2 = C_6H_4<^{C}_{O}>C_6H_4 \quad C_6H_4<^{C}_{O}>C_6H_4$ (*S. 197, Z. 29 v. o.*). Durch salpetrige Säure entsteht das Dixanthoxoniumnitrat (S. 155) (WERNER, *B.* **34**, 3307).

Dixanthoxoniumhydroxyd $C_{26}H_{18}O_4 = C_6H_4<^{C}_{O(OH)}>C_6H_4 \quad H_4C_6<^{C}_{O(OH)}>C_6H_4$. *B.* Das $ZnBr_2$-Doppelsalz des Bromides bildet sich bei der Reduction von Xanthon (s. o.) mit Zinkstaub + HBr in Eisessig; das Nitrat entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dixanthylen (s. o.) in heissem Benzol (W., *B.* **34**, 3307). — Bromid. Krystalle.

Löslich in Wasser mit gelber Farbe. Verbindet sich mit Alkohol zu einem schwarzen Additionsproduct, welches von Wasser zerlegt wird. — $ZnBr_2$-Doppelsalz des Bromides, $C_{26}H_{16}O_2Br_2.ZnBr_2$. Braunrothe Krystalle. Löslich in Wasser mit gelber Farbe. — Nitrat $C_{26}H_{16}O_2(NO_3)_2$. Braune, bläulich glänzende Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

*Verbindung $C_{13}H_8O_2$ (*S. 197, Z. 23 v. u.*) *ist identisch mit* **o-Oxydiphenylenketon** *Hptw. Bd. III, S. 241, Z. 2 v. u. und Spl. Bd. III, S. 177, und daher hier zu streichen.*

c) *2,4'-Dioxybenzophenon $CO(C_6H_4.OH)_2$ (*S. 197—198*). **Phenylimid** $C_{19}H_{15}O_2N = (HO.C_6H_4)_2C:N.C_6H_5$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen gleicher Theile 2,4'-Dioxybenzophenon (Hptw. Bd. III, S. 197) und Anilin auf 190—200° (GRÄBE, KELLER, *B.* **32**, 1685). — Dunkelgelbe Nadeln oder Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 214°.

2,4'-Diacetyldioxybenzophenonanilinchlorhydrat $C_{23}H_{22}O_5NCl = CH_3.CO.O.C_6H_4.C(OH)(NH.C_6H_5).C_6H_4.O.CO.CH_3,HCl$. *B.* Durch Einwirkung von 18%iger Salzsäure auf das Diacetylderivat des 2,4'-Dioxybenzophenon-Phenylimids (s. u.) (DIMROTH, ZÖPPRITZ, *B.* **35**, 992; vgl. G., K.). — Hellgelb.

Diacetylderivat des Phenylimids $C_{23}H_{19}O_4N = (CH_3.CO.O.C_6H_4)_2C:N.C_6H_5$. Grünlichgelbe Masse (G., K., *B.* **32**, 1686).

S. 199, Z. 3 v. o. statt: „338" lies: „330".

g) *Benzobrenzkatechin, wahrscheinlich 3,4-Dioxybenzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_3(OH)_2$ (*S. 199*). *B.* Durch Einwirkung von HJ auf Benzoguajakol (s. u.) oder Benzoveratrol (s. u.) (BARTOLOTTI, *G.* **27** I, 286). — Prismenbündel aus Wasser. Krystallisirt mit 1 Mol. H_2O. Schmilzt wasserfrei bei 134°.

Methyläther, Benzoguajakol $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3(OH).O.CH_3$. *B.* Aus 10 g Guajakol (Spl. Bd. II, S. 546), 18 g Benzoylchlorid und 8 g Chlorzink wird in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Gefäss durch Erwärmen auf dem Wasserbade das Benzoat (s. u.) in einer Operation dargestellt und das entstandene Rohproduct durch alkoholisches Kali verseift (B., *G.* **26** II, 435; **27** I, 280). — Hellgelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 131—132°. Kann durch HJ zu Benzobrenzkatechin (s. o.) gespalten werden.

***Dimethyläther, Benzoveratrol** $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3(O.CH_3)_2$ (*S. 199*). *B.* Aus Benzoguajakol (s. o.), CH_3J und methylalkoholischer Kalilauge durch 4-stdg. Kochen (B., *G.* **27** I, 283). Aus Veratrol (Spl. Bd. II, S. 547) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Chlorzink durch Erhitzen auf dem Wasserbade (B.). — Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 101—102°. Liefert durch HJ Benzobrenzkatechin (s. o.).

Acetat des Monomethyläthers $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5.CO.C_6H_3(O.CH_3)(O.C_2H_3O)$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Benzoguajakol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (B., *G.* **27** I, 281). — Farblose Prismenbündel aus Alkohol. Schmelzp.: 105—106°.

Benzoat des Monomethyläthers $C_{21}H_{16}O_4 = C_6H_5.CO.C_6H_3(O.CH_3)(O.C_7H_5O)$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von 12 g Benzoësäure-3-Guajakolester (Spl. Bd. II, S. 719), mit 7,8 g Benzoylchlorid und 10 g $ZnCl_2$ (B., *G.* **26** II, 434). — Krystalle. Schmelzp.: 95,5—96,5°.

Dinitrobenzoguajakol $C_{14}H_{10}O_7N_2 = C_6H_5.CO.C_6H(NO_2)_2(OH)(O.CH_3)$. *B.* Aus Benzoguajakol (s. o.) und rauchender Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung (B., *G.* **27** I, 285). — Lebhaft gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 188—189°.

***Sulfonfluoresceïn** $C_{19}H_{12}O_6S + H_2O$ (*S. 200*) *und* ***Dibromsulfonfluoresceïn** $C_{19}H_{10}O_6Br_2S + H_2O$ (*S. 200*) *sind hier zu streichen. Vgl. Spl. Bd. II, S. 702 Resorcinsulfureïn und sein Dibromderivat.*

***Trioxybenzophenon** $C_{13}H_{10}O_4$ (*S. 200—204*).

S. 200, Z. 24 v. u. statt: „2,2',4'-Trioxybenzophenon" lies: „2,2',6'-Trioxybenzophenon".

***Oxyxanthone** $C_{13}H_8O_3 = C_6H_4<^{CO}_{O}>C_6H_3.OH$ (*S. 200—201*). e) *3-Oxyxanthon (*S. 201*). Fluorescirt in alkalischer Lösung, sowie in conc. Schwefelsäure schwach blau (R. MEYER, *Ph. Ch.* **24**, 493).

S. 201, Z. 15 v. u. statt: „$C_{16}H_6Br_2O_3$" lies: „$C_{13}H_6Br_2O_3$".

b) *Alizaringelb A, wahrscheinlich 2,3,4-Trioxybenzophenon $C_6H_5.CO^1.C_6H_2(OH)_3^{2,3,4}$ (*S. 201—202*). Zur Constitution vgl.: NÖLTING, A. MEYER, *B.* **30**, 2592; GRÄBE, *B.* **32**, 1686 Anm. *B.* {Aus Benzoësäure und Pyrogallol bei 145° in Gegenwart von $ZnCl_2$ (GRÄBE, EICHENGRÜN, ...}; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 49149, 50451; *Frdl.* **II**, 481, 483). Aus Pyrogallol (Spl. Bd. II, S. 611) und Benzotrichlorid (Spl. Bd. II, S. 27) (B. A.- u. S., D.R.P. 54661; *Frdl.* **II**, 485). — *$K.C_{13}H_9O_4$. *B.* Durch Einwirkung von Kaliumacetat in alkoholischer Lösung. Gelbe Nadeln (PERKIN, *Soc.* **75**, 443).

Die nachfolgend aufgeführten Aether und Ester leiten sich wahrscheinlich ebenfalls vom 2,3,4-Trioxybenzophenon ab.

Dimethyläther $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5.CO.C_6H_2(OH)(O.CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben einem isomeren, alkaliunlöslichen Derivat vom Schmelzp.: 116—117° (wahrscheinlich Pyrogalloldimethylätherbenzoat, vgl. Hptw. Bd. II, S. 1152) bei 1-stdg. Erwärmen von 1 Thl. Pyrogalloltrimethyläther (Spl. Bd. II, S. 612) mit 0,8 g Benzoylchlorid und 1 Thl. $ZnCl_2$ (BARTOLOTTI, *G.* **26** II, 437; **27** II, 18). — Citronengelbe Prismen aus Essigester. Schmelzpunkt: 130—131°. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch $FeCl_3$ intensiv rothbraun gefärbt. Löslich in Alkalien.

Trimethyläther $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5.CO.C_6H_2(O.CH_3)_3$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge und CH_3J auf den Dimethyläther (s. o.) (B., *G.* **27** II, 18). Durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Chlorzink auf Pyrogalloltrimethyläther (Spl. Bd. II, S. 613) in Gegenwart von Benzol (B.). — Flüssigkeit von hohem Siedepunkt.

Dimethylätheracetat $C_{17}H_{16}O_5 = C_6H_5.CO.C_6H_2(O.CH_3)_2(O.C_2H_3)$. Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 104—105° (B., *G.* **27** II, 18).

Dimethylätherbenzoat $C_{22}H_{18}O_5 = C_6H_5.CO.C_6H_2(O.CH_3)_2(O.C_7H_5O)$. Weisse Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 111°. Unlöslich in KOH (B., *G.* **27** II, 18).

Phenylimid des 2,3,4-Trioxybenzophenons $C_{19}H_{15}O_3N = (HO)_3C_6H_2.C(:N.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2,3,4-Trioxybenzophenon (S. 155) mit Anilin auf 140—175° (GR., KELLER, *B.* **32**, 1686). — Braungelb. Schmelzp.: 95°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, kalter 18%iger Salzsäure und Alkalien mit gelber Farbe.

4'-Chlor-2,3,4-Trioxybenzophenon $C_{13}H_9O_4Cl = C_6H_4Cl.CO.C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus p-Chlorbenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 764) und Pyrogallol (Spl. Bd. II, S. 611) durch Erhitzen in Gegenwart eines Condensationsmittels (B. A.- u. S., D.R.P. 49149, 50451; *Frdl.* **II**, 482, 483). — Nädelchen. Schmelzp.: 154—155°.

S. 202, Z. 31 v. o. statt: „Trinitrooxybenzophenon" lies: „Trinitrotrioxybenzophenon".

d) *2,4,6-Trioxybenzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_2(OH)_3$ (*S. 202—204*).

***4-Monomethyläther, Cotoïn** $C_{14}H_{12}O_4$ (*S. 202*). Constitution: $(CH_3.O)^4C_6H_2(OH)_2^{2,6}(CO.C_6H_5)^1$ (POLLAK, *M.* **22**, 997). Bildet bei der Nitrosirung ein Mononitrosoderivat (s. u.).

Verbindung von Cotoïn mit Oxyphenylcumalin (vgl. Hptw. Bd. II, S. 1680), „Pseudodicotoïn" $C_{25}H_{20}O_7$. *V.* In der echten Cotorinde (HESSE, *A.* **309**, 95). — Krystallinisch. In derben Aggregaten erhalten aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn. Liefert beim Schütteln mit Sodalösung Cotoïn und Oxyphenylcumalin.

S. 203, Z. 2 v. o. statt: „Methyldioxyphenylcumarin" lies: „m-Dioxyphenylcumarin".

Methylendicotoïn (Fortoïn) $C_{29}H_{24}O_8 = CH_2(C_{14}H_{11}O_4)_2$. *B.* Aus Cotoïn (s. o.) und Formaldehyd (Chininfabrik ZIMMER, D.R.P. 104362; *C.* **1899** II, 951; OVERLACH, *C.* **1900** I, 872). — Gelbe Krystalle von zimmtartigem Geruch. Schmelzp.: 211—213°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Alkalien und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Methylencotoïnresorcin $C_{21}H_{18}O_6$. *B.* Aus Formaldehyd, Cotoïn (s. o.) und Resorcin (Spl. Bd. II, S. 564) (Z., D.R.P. 104903; *C.* **1899** II, 1038). — Amorphes, gelbrothes, geschmackloses Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, auch in NaOH.

Methylencotoïnhydrochinon $C_{21}H_{18}O_6$. *B.* Aus Formaldehyd, Cotoïn (s. o.) und Hydrochinon (Spl. Bd. II, S. 571) (Z., D.R.P. 104903; *C.* **1899** II, 1038). — Amorphes, geschmackloses, gelbliches Pulver.

Methylencotoïntannin. *B.* Aus Formaldehyd, Cotoïn (s. o.) und Tannin (Spl. Bd. II, S. 1113) (Z., D.R.P. 104903; *C.* **1899** II, 1038). — Hellgelbes, geschmackloses Pulver, das sich bei 200° zersetzt. Unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkali.

S. 203, Z 11 v. o. statt: „$C_{14}H_{20}Br_2O_4$" lies: „$C_{14}H_{10}Br_2O_4$".

Nitrosocotoïn $C_{14}H_{11}O_5N = C_6H_5.CO.C_6H(OH)_2(O.CH_3)(NO)$. *B.* Man versetzt eine auf 0° abgekühlte Lösung von 5 g Cotoïn (s. o.) in 15 ccm Alkohol und 10 ccm Eisessig mit einer Lösung von 3 g KNO_2 in 10 ccm Wasser (POLLAK, *M.* **22**, 999). — Krystallisirt aus Eisessig in zwei Formen, die sich leicht in einander überführen lassen: schöne orangegelbe, leicht verwitternde und dabei an Gewicht verlierende Nadeln (überwiegend aus verdünnten Lösungen) und dunkelrothe, luft- und gewichtsbeständige Blättchen (überwiegend aus conc. Lösungen). Beide Formen schmelzen bei 153—154° (uncorr.). Fast unlöslich in Wasser und Aether, ziemlich löslich in warmem Alkohol, leicht in Essigäther, Benzol und Eisessig.

***2,4-Dimethyläther des 2,4,6-Trioxybenzophenons, Hydrocotoïn** $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5.CO.C_6H_2(OH)(O.CH_3)_2$ (*S. 203*). *B.* Aus (synthetischem) Benzoylhydrocotoïn (S. 157) durch alkoholische Kalilauge (POLLAK, *M.* **18**, 741). — **Wird durch Essigsäureanhydrid**

und Natriumacetat theilweise nur acetylirt, daneben aber auch in den Dimethyläther des m-Dioxyphenylcumarins (Spl. Bd. II, S. 1144) verwandelt (Constitutionsbeweis!).

***Benzoylhydrocotoïn** $C_{22}H_{18}O_5 = C_6H_5.CO.C_6H_2(O.CH_3)_2.(O.CO.C_6H_5)$ (*S. 203*). *B.* Man behandelt Phloroglucindimethylätherbenzoat (Spl. Bd. II, S. 720) in Benzollösung mit Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ (P., *M.* **18**, 739). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 117—118°.

***Tetraoxybenzophenon** $C_{13}H_{10}O_5$ (*S. 204—206*). a) *2,3,4,2'-Tetraoxybenzophenon $(HO)_3C_6H_2.CO.C_6H_4.OH$ (*S. 204*). *B.* {Aus Pyrogallol und Salicylsäure ....}; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 49149, 50451; *Frdl.* **II**, 482, 483.

c) *2,6,2',4'-Tetraoxybenzophenon, Isoeuxanthonsäure (*S. 205, Z. 1 v. o.*).

***Isoeuxanthon, 1,6-Dioxyxanthon** $C_{13}H_8O_4$ = [Strukturformel: Xanthongerüst mit CO, O, OH, OH] (*S. 205, Z. 5 v. o.*) Zur Constitution vgl.: v. KOSTANECKI, *B.* **27**, 1991. Liefert ein in gelben Nädelchen krystallisirendes Tetrabromderivat vom Schmelzp.: 280° (v. K., KÖNIG, *B.* **27**, 1995).

S. 205, Z. 6 v. o. vor „Kostanecki" schalte ein: „Bistrzycki".

6-Methyläther $C_{14}H_{10}O_4 = HO.C_{13}H_6O_2.O.CH_3$. *B.* Durch Methyliren von 1,6-Dioxyxanthon (s. o.) (v. K.). — Ledergelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 143—144°.

Acetylderivat des 6-Methyläthers (vgl. oben) $C_{16}H_{12}O_5 = C_2H_3O.C_{13}H_6O_2.O.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 150° (v. K.).

Ueber **3,6-Dioxyxanthon** *vgl. unten sub h.*

***Diäthyläther des 3,6-Dioxyxanthons** $C_{17}H_{16}O_4 = C_{13}H_6O_2(O.C_2H_5)_2$ (*S. 205, Z. 12 v. o.*). *Der im Hptw. an dieser Stelle als Derivat des 3,6-Dioxyxanthons beschriebene Diäthyläther kann der Bildungsweise zufolge auch* **1,6-Dioxyxanthondiäthyläther** *sein.*

d) *2,4,3',4'-Tetraoxybenzophenon $(HO)_2C_6H_3.CO.C_6H_3(OH)_2$ (*S. 205*). *B.* {Aus Protokatechusäure, Resorcin ....} (Höchster Farbw., D.R.P. 72446; *Frdl.* **III**, 272; NÖLTING, A. MEYER, *B.* **30**, 2593). — Braungelbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Wird bei 115—120° wasserfrei; schmilzt bei 199°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, weniger in Wasser, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Die wässerige Lösung fluorescirt schön grün (N., A. M., *B.* **30**, 2593).

e) *Euxanthonsäure, 2,6,2',5'-Tetraoxybenzophenon $CO[C_6H_3(OH)_2]_2$ (*S. 205 bis 206*). ***Euxanthon, 1,7-Dioxyxanthon** $C_{13}H_8O_4$ = [Strukturformel: Xanthongerüst mit CO, O, OH in 1- und 7-Stellung; Ziffern 1, 4, 5, 8] (*S. 205—206*).

S. 205, Z. 21 v. u. statt: „325" lies: „430".

***7-Methyläther** $C_{14}H_{10}O_4 = HO.C_6H_3{<}^{CO}_{O}{>}C_6H_3.O.CH_3$ (*S. 206*). *B.* Beim Schütteln der Lösung von Euxanthon (Hptw. Bd. III, S. 205) in überschüssiger Natronlauge mit Dimethylsulfat; daneben entsteht etwas Dimethyläther (s. u.) (GRÄBE, ADERS, *A.* **318**, 366). — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 130,5°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und heissem Alkohol. — $Na.C_{14}H_9O_4$.

1-Methyläther $C_{14}H_{10}O_4 = CH_3.O.C_6H_3{<}^{CO}_{O}{>}C_6H_4.OH$. *B.* Beim Erwärmen des Dimethyläthers (s. u.) mit 90%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade (G., A., *A.* **318**, 367). — Farblose Krystalle (aus Alkohol oder Chloroform). Schmelzp.: 240°. Löslich in verdünntem Alkali.

***Euxanthondimethyläther** $C_{15}H_{12}O_4 = CH_3.O.C_6H_3{<}^{CO}_{O}{>}C_6H_3.O.CH_3$ (*S. 206*). *B.* Man erwärmt das Natriumsalz des 7-Methyläthers (s. o.) mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbade (G., A., *A.* **318**, 367). — Farblose Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 149,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Ligroïn. Beim Verseifen mit 90%iger Schwefelsäure entsteht der 1-Methyläther des Euxanthons (s. o.).

S. 206, Z. 15 v. o. müssen die Formeln lauten: „$C_{17}H_{14}O_5 = C_2H_3O_2.C_{13}H_6O_2.O.C_2H_5$".

Glykuronsäurederivat des Euxanthons *s. Euxanthinsäure, Hptw. Bd. II, S. 2102 u. Spl. Bd. II, S. 1231.*

S. 206, Z. 19 v. u. statt: „180" lies: „186".

S. 206, S. 12—6 v. u. Die Artikel über **1,6-Dioxyxanthon** *und seine Derivate sind an dieser Stelle zu streichen. Vgl. S. 157 sub c.*

S. 206, Z. 5 v. u. statt: **„β-Isoxanthon"** *lies:* **„β-Isoeuxanthon"**.

f) 2,3,4,3′-Tetraoxybenzophenon $(OH)_3C_6H_2.CO.C_6H_4.OH$. *B.* Aus Pyrogallol und m-Oxybenzoësäure durch Erhitzen in Gegenwart eines Condensationsmittels (Bad. Anilin- u. Sodaf. D.R.P. 49149, 50451; *Frdl.* II, 482, 483). — Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 133°.

g) 2,3,4,4′-Tetraoxybenzophenon $(OH)_3C_6H_2.CO.C_6H_4.OH$. *B.* Aus Pyrogallol und p-Oxybenzoësäure durch Erhitzen in Gegenwart eines Condensationsmittels (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 49149, 50451; *Frdl.* **II**, 482, 483). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 200°.

h) 2,4,2′,4′-Tetraoxybenzophenon $CO[C_6H_3(OH)_2^{2,4}]_2$. *B.* Neben Benzoësäure, Dioxybenzoylbenzoësäure und Resorcin beim Schmelzen von Fluoresceïnchlorid mit NaOH (R. Meyer, Conzetti, *B.* **30**, 971). — Krystallisirt aus Wasser in gelben, glänzenden Nadeln mit 1½ Mol. H_2O. Schmelzp.: 193—195°. Leicht löslich in kalten Alkoholen, Aether, Aceton und Eisessig, löslich in heissem Wasser, $CHCl_3$, Benzol, Alkalien und Alkalicarbonaten, unlöslich in Bicarbonaten (R. M., C., *B.* **32**, 2103). Die wässerige oder alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelbraun gefärbt. Giebt beim Erhitzen auf 220—230° 3,6-Dioxyxanthon (s. u.).

3,6-Dioxyxanthon $C_{13}H_8O_4 = (OH)C_6H_3<^{CO}_{O}>C_6H_3(OH)$. *B.* Beim 1—2-stdg. Erhitzen von 2,4,2′,4′-Tetraoxybenzophenon (s. o.) auf 220—230° (R. M., C., *B.* **30**, 971). — *Darst.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen des Tetraoxybenzophenons mit Wasser auf 190—200° (R. M., C., *B.* **32**, 2103). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich zwischen 300° und 350°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in $CHCl_3$, fast unlöslich in Toluol. Die alkalische Lösung fluorescirt blauviolett; behandelt man diese Lösung mit Natriumamalgam, so verschwindet die blaue Fluorescenz, die Flüssigkeit färbt sich und fluorescirt nach dem Verdünnen mit Wasser intensiv moosgrün (vgl. Bistrzycki, v. Kostanecki, *B.* **18**, 1987). Zeigt in alkalischer Lösung, sowie in conc. Schwefelsäure violettblaue Fluorescenz (R. M., *Ph. Ch.* **24**, 493).

Ueber einen möglicher Weise vom 3,6-Dioxyxanthon derivirenden **Diäthyläther** vgl. Hptw. Bd. III, S. 205, Z. 12 v. o. und Spl. Bd. III, S. 157.

Diacetat $C_{17}H_{12}O_6 = C_{13}H_6O_2(O.CO.CH_3)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 200° bis 202°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, Aceton und Benzol (R. M., C., *B.* **32**, 2105).

Tetrabrom-3,6-Dioxyxanthon $C_{13}H_4O_4Br_4 = C_{13}H_2Br_4O_2(OH)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf 3,6-Dioxyxanthon (s. o.) in Eisessig (R. M., C., *B.* **32**, 2105). — Nadeln aus Essigsäure. Schmilzt bei 280—290° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in heissem Toluol. Die farblosen, alkalischen Lösungen fluoresciren blauviolett. Giebt mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung ein grün fluorescirendes Product.

i) 3,4,3′,4′-Tetraoxybenzophenon $CO[C_6H_3(OH)_2^{3,4}]_2$. *B.* Aus Protokatechusäure und Brenzkatechin durch Erhitzen mit Chlorzink (Höchster Farbw. D.R.P. 72446; *Frdl.* **III**, 272). — Schmelzp.: 227—228°.

***Pentaoxybenzophenon** $C_{13}H_{10}O_6$ (*S. 207—210*). a) *2,4,6,3′,4′-Pentaoxybenzophenon, Maclurin $(HO)_3C_6H_2.CO.C_6H_3(OH)_2$ (*S. 207—209*). Ueber Azoderivate des Maclurins vgl.: Perkin, *Soc.* **71**, 186.

c) **2,3,4,2′,4′-Pentaoxybenzophenon** $(OH)_3C_6H_2.CO.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Pyrogallol und β-Resorcylsäure durch Erhitzen in Gegenwart eines Condensationsmittels (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 49149, 50451; *Frdl.* **II**, 482, 483). — Gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt: 168—170°.

d) **2,3,4,3′,4′-Pentaoxybenzophenon** $(OH)_3C_6H_2.CO.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Pyrogallol und Protokatechusäure mit $ZnCl_2$ auf 140—145° (Höchster Farbw., D.R.P. 72446; *Frdl.* **III**, 272; Nölting, A. Meyer, *B.* **30**, 2591). — Hellgelbe Nadeln (aus siedendem Wasser) mit $2H_2O$. Wird bei 142—146° wasserfrei. Schmilzt bei 192° bis 193°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkokol, Aceton und Eisessig, schwer in kaltem Aether, unlöslich in Benzol. Beim Erwärmen seiner orangefarbenen Lösung in conc. Schwefelsäure erfolgt Zerfall in die Componenten bezw. Zersetzungsproducte des Pyrogallols.

e) 3,4,5,2′,4′-Pentaoxybenzophenon $(OH)_3C_6H_2.CO.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Gallussäure und Resorcin durch Erhitzen in Gegenwart eines Condensationsmittels (Bad. Anilin-

u. Sodaf., D.R.P. 49149, 50451; *Frdl.* II, 482, 483). — Bräunliche Nadeln. Schmelzp.: oberhalb 200°. Färbt grünlichgelb.

f) 3,4,5,3',4'-Pentaoxybenzophenon $(OH)_3C_6H_2.CO.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Gallussäure und Brenzkatechin in Gegenwart von $ZnCl_2$ in geringer Menge (Nölting, A. Mayer, *B.* **30**, 2591). — Gelbe Nadeln (aus Wasser) mit $2H_2O$. Giebt 1 Mol. Wasser im Exsiccator, das zweite gegen 120° ab und schmilzt bei 266°. Ist wasserfrei fast farblos. Leicht löslich in heissem Wasser, verdünntem Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Eisessig, unlöslich in Aether, Benzol. Liefert beim Erwärmen seiner rothen Lösung in conc. Schwefelsäure Protokatechusäure.

***Hexaoxybenzophenon** $C_{13}H_{10}O_7 = CO[C_6H_2(OH)_3]_2$ (*S. 210*). a) *2,3,4,2',3',4'-Hexaoxybenzophenon $(HO)_3C_6H_2.CO.C_6H_2(OH)_3$ (*S. 210*). *B.* Aus Pyrogallol und Pyrogallolcarbonsäure durch Erhitzen in Gegenwart eines Condensationsmittels (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 49149, 50451; *Frdl.* II, 482, 483). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 238°. Die alkalische Lösung verändert sich nicht an der Luft.

S. 210, Z. 29 v. u. statt: „$O[C_6H_2(OH)_3]_2CO$" lies: „$O[C_6H_2(OH)_2]_2CO$".

b) 2,3,4,3',4',5'-Hexaoxybenzophenon $(OH)_3C_6H_2.CO.C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus Pyrogallol und Gallussäure durch Erhitzen in Gegenwart eines Condensationsmittels (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 49149, 50451; *Frdl.* II, 482, 483). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: oberhalb 270°. Die alkalische Lösung oxydirt sich leicht an der Luft.

Schwefelderivate des Benzophenons. **Sulfonsäuren des Benzophenons** *s. Hptw. Bd. III, S. 192 u. Spl. Bd. III, S. 151—152.*

Benzoylsulfobenzid $C_6H_5.CO.C_6H_4.SO_2.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. III, S. 192 u. Spl. Bd. III, S. 151—152.*

Thioxanthon $C_6H_4<{S \atop CO}>C_6H_4$ *s. Hptw. Bd. III, S. 197 u. Spl. Bd. III, S. 154.*

Benzophenonsulfon $C_6H_4<{SO_2 \atop CO}>C_6H_4$ *s. Hptw. Bd. III, S. 192—193 u. Spl. Bd. III, S 152.*

Tetramethyldiaminobenzophenonsulfon $(CH_3)_2N.C_6H_3<{SO_2 \atop CO}>C_6H_3.N(CH_3)_2$ *s. S. 152.*

Thiobenzophenon $C_6H_5.CS.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. III, S. 191—192 u. Spl. Bd. III, S. 151.*

Mercaptole des Benzophenons und deren **Sulfone** *s. Hptw. Bd. III, S. 180 u. Spl. Bd. III, S. 146.*

Xanthion $C_{13}H_8OS = O<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>CS$. *B.* Durch Einwirkung von H_2S auf Xanthon-Phenylimid (S. 154) in Alkohol (Gräbe, Röder, *B.* **32**, 1681). Beim Erhitzen von 10 g Xanthon (S. 154) mit 12 g P_2S_5 auf 140—150° (R. Meyer, Szanecki, *B.* **33**, 2580). — Nadeln (aus Alkohol), die im auffallenden Licht dunkelroth oder braunroth, im durchfallenden gelb erscheinen. Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol. Löst sich in Alkohol grün mit starker rother oder rothbrauner Fluorescenz, in CS_2 grün. Die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grün. Liefert mit Hydroxylamin das Oxim (S. 154), mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon (Spl. zu Bd. IV, S. 776) des Xanthons. Geht beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge in Xanthon über.

Dithioxanthon, Thioxanthion $C_{13}H_8S_2 = CS<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>S$. *B.* 10 g Thioxanthon (S. 154) werden mit 13 g P_2S_5 auf 165° erhitzt (R. M., Sz., *B.* **33**, 2581). — Gelbes Pulver. Schmilzt bei ca. 215° unter Zersetzung, nach vorherigem Sintern. In conc. Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe und gelber Fluorescenz löslich. Leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in Alkohol.

2) ***Ketodihydropentanthrene*** $C_6H_4<{CO\text{—}CH \atop CH\text{—}C}$ (mit CH:CH.CH₂-Brücke) und $C_6H_4<{CH\text{—}CH \atop C\text{—}C}$ (mit $CH_2.CO.CH_2$-Brücke).

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}CH \\ CH\text{———}\overset{..}{C} \\ \overset{.}{CH}:CH.CH_2\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_4<\begin{matrix}CH\text{ }\text{—}CH \\ C\text{ }\text{—}C \\ CH_2.CO.CH_2\end{matrix}.$$

Oximino-Oxy-Bromdihydropentanthren $C_{13}H_{10}O_2NBr$ = Formel I (S. 160). *B.* Durch kurzes Aufkochen einer Lösung von 1 g 1,4-Dioxy-2-Brompentanthren in 25 bis 30 ccm Alkohol mit einer conc., wässerigen Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat (Liebermann, Lanser, *B.* **34**, 1549). — Gelbliche Nädelchen aus Alkohol.

I. (N.OH, C, CBr, C, CH, CH₂, CH—C.OH) oder (OH, C, CBr, C, C, CH₂, CH₂—C:N.OH)

II. (C:N.OH, CCl, C, C_2H_5O, C, CH₂, CH—C.OH)

III. (C:N.OH, CBr, C, C_2H_5O, C, CH₂, HC—C.OH)

Ein **Dioxy-Brom-Ketodihydropentanthren** liegt vielleicht in dem Acetonylbromnaphtochinon (Spl. Bd. II, S. 1144; s. daselbst auch dessen Aether) vor.

Oximino-Oxy-Aethoxy-Chlordihydropentanthren $C_{15}H_{14}O_3NCl$ = Formel II (s. o.). *B.* Durch Kochen von 1,4,6-Trioxy-2-Chlorpentanthren oder 1,4-Dioxy-6-Aethoxy-2-Chlorpentanthren mit Hydroxylaminchlorhydrat in Alkohol (BERTHEIM, *B.* **34**, 1556). — Hellgelbe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Oximino-Oxy-Aethoxy-Bromdihydropentanthren $C_{15}H_{14}O_3NBr$ = Formel III (s. o.). *B.* Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf in Alkohol gelöstes 1,4,6-Trioxy-2-Brompentanthren oder dessen 6-Aethyläther [im Spl. Bd. II, S. 1144 als „Acetonylbromnaphtochinon(?)“ und dessen Aethyläther bezeichnet] (L., L., *B.* **34**, 1546). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol.

3. *Ketone $C_{14}H_{12}O$ (*S. 211—227*).

1) ****2-Methylbenzophenon, Phenyl-o-Tolylketon*** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$ (*S. 211—212*). *Darst.* Aus Benzol, o-Toluylsäurechlorid (Spl. Bd. II, S. 823) und $AlCl_3$ (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* **24**, 2805).

Phenylimid $C_{20}H_{17}N = CH_3.C_6H_4.C(:N.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen von Phenyl-o-Tolylketon mit 3 Thln. Anilin auf 200° (GRÄBE, KELLER, *B.* **32**, 1687). — Hellgelbe Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 104,5°.

2-Methyl-5-Aminobenzophenon(?) $C_{14}H_{13}ON = CH_3.C_6H_3(NH_2).CO.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von p-Tolylphtalimid (Spl. Bd. II, S. 1054) mit Benzoylchlorid + $ZnCl_2$ auf 170—180° entsteht neben 6-Phtalimino-3-Methylbenzophenon (s. u.) in geringerer Menge ein zweites Phtalimino-Methylbenzophenon, das nicht rein isolirt wurde und bei der Spaltung mit Eisessig + conc. Salzsäure das Methyl-Aminobenzophenon der vermuthlichen Stellung 2,5 liefert (HANSCHKE, *B.* **32**, 2029). — Oel. — $C_{14}H_{13}ON.HCl$. Schmilzt zwischen 120° und 150°. — $(C_{14}H_{13}ON)_2H_2SO_4 + {}^1/_2 H_2O$. Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 147—149°.

Benzoylderivat $C_{21}H_{17}O_2N = C_{14}H_{12}ON(CO.C_6H_5)$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 136—138° (HANSCHKE, *B.* **32**, 2030).

*Dimethylamino-Phenyltolylketon (*S. 211, Z. 11 v. u.*) *ist* **4-Dimethylamino-3-Methylbenzophenon** *und daher sub Nr. 2 (vgl. unten) zu registriren.*

*Dioxy-Phenyltolylketon (*S. 211, Z. 8 v. u.*) *ist* **4,4′-Dioxy-3-Methylbenzophenon** *und daher nebst seinem* *Diacetat (*S. 211*) *sub Nr. 2 zu registriren* (vgl. S. 161).

S. 211, Z. 2 und 1 v. u. sind zu streichen.

S. 212, Z. 23 v. u. statt: „503“ lies: „563“.

2) ****3-Methylbenzophenon, Phenyl-m-Tolylketon*** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$ (*S. 212—213*).

4-Dimethylamino-3-Methylbenzophenon $(CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3).CO.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. III, S. 211, Z. 11 v. u.*; vgl. oben.

6-Amino-3-Methylbenzophenon $C_{14}H_{13}ON = (CH_3)(NH_2)C_6H_3.CO.C_6H_5$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen von 6-Phtalimino-3-Methylbenzophenon (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf 160° (HANSCHKE, *B.* **32**, 2023). — Gelbe Nadeln oder sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 64°. Leicht löslich. — $C_{14}H_{13}ON.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 179—180° (unter Zersetzung). Färbt sich an der Luft gelbbraun. Wird von Wasser zerlegt. — Pikrat $C_{14}H_{13}ON.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 145°.

6-Benzamino-3-Methylbenzophenon $C_{21}H_{17}O_2N = (CH_3)(C_6H_5.CO.NH).C_6H_3.CO.C_6H_5$. Würfel oder Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 114—116° (H., *B.* **32**, 2023).

6-Phtalimino-3-Methylbenzophenon $C_{22}H_{15}O_3N = CH_3.C_6H_3[N(CO)_2C_6H_4].CO.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von p-Tolylphtalimid mit Benzoylchlorid + $ZnCl_2$ auf 170° bis 180°, neben geringen Mengen einer stellungsisomeren Verbindung [vgl. oben 2-Methyl-

5-Aminobenzophenon(?)] (H., *B.* **32**, 2022; vgl. Fröhlich, *B.* **17**, 2679). — Derbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 198—202°.

4,4'-Diamino-3-Methylbenzophenon $C_{14}H_{14}ON_2 = NH_2.C_6H_3(CH_3).CO.C_6H_4.NH_2$. *B.* Entsteht neben anderen Producten beim Erhitzen von Rosanilin mit Wasser auf 270° (Liebermann, *B.* **16**, 1929). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Erweichen etwas über 220°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure.

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_3(CH_3).CO.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 226°. Schwer löslich in Alkohol (L.).

Phenyl-Oxytolylketon, Benzo-o-Kresol $C_{14}H_{12}O_2 = (C_6H_5.CO)^1C_6H_3(CH_3)^3(OH)^4$(?). *B.* Aus dem Benzoat (s. u.) durch alkoholische Natronlauge (Bartolotti, *G.* **30** II, 231). — Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 172—172,5°.

***Methyläther** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)(O.CH_3)$ (*S. 212, Z. 5 v. u.*). *B.* Beim 4-stdg. Kochen von 2 g Benzo-o-Kresol (s. o.), gelöst in einer Lösung von 1 g geschmolzenem Kali in 5 ccm CH_3OH, mit 3,2 g CH_3J (B., *G.* **30** II, 233). — Krystalle. Schmelzp.: 80,5°.

Acetat $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)(O.C_2H_3O)$. *B.* Beim 4-stdg. Kochen von Benzo-o-Kresol (2 g) (s. o.) mit Acetanhydrid (8 g) und geschmolzenem Natriumacetat (1,5 g) (B., *G.* **30** II, 232). — Flüssig.

Benzoat $C_{21}H_{16}O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)(O.C_7H_5O)$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoësäure-o-Kresolester (10,4 g) mit Benzoylchlorid (7 g) in Gegenwart von Chlorzink (8 g) auf 130° (B., *G.* **30** II, 230). Aus Benzo-o-Kresol (s. o.) und Benzoylchlorid (B.). — Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 99,5°.

6-Oxy-3-Methylbenzophenon, Benzo-p-Kresol $C_{14}H_{12}O_2 = (C_6H_5.CO)^1C_6H_3(CH_3)^3(OH)^6$. *B.* Aus p-Kresoläther, $C_6H_5.COCl$ und $AlCl_3$ (Betteridge, *B.* **31**, 2694). — Prismen. Schmelzp.: 83—83,5° Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **32**, 41.

Oxim $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5.C(:N.OH).C_6H_3(CH_3).OH$. Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt: 126—128,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Wandelt sich beim Erwärmen mit Eisessig + Essigsäureanhydrid + HCl oder anderen wasserentziehenden Mitteln, sowie bei der Destillation in Benzenyl-3-Amino-p-Kresol oder in ein Gemisch dieser Base mit 4-Oxy-m-Toluylsäureanilid und anderen Producten um (Auwers, Czerny, *B.* **31**, 2692).

p-Nitrobenzo-p-Kresol $C_{14}H_{11}O_4N = (O_2N)^{4'}C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)^3(OH)^6$. Kryoskopisches Verhalten: A., *Ph. Ch.* **32**, 41.

4- (oder 4')-Amino-4'- (oder 4)-Oxy-3-Methylbenzophenon $C_{14}H_{13}O_2N = C_{13}H_7O(CH_3)(NH_2)(OH)$. *B.* Entsteht neben anderen Producten beim Erhitzen von Rosanilin mit Wasser auf 270° (Liebermann, *B.* **16**, 1930). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Löslich in verdünnter Salzsäure und verdünnter Kalilauge, schwer löslich in verdünntem Ammoniak.

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{21}O_4N = C_{13}H_7O(CH_3)(NH.CO.C_6H_5)(O.CO.C_6H_5)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192—193° (L.).

4,4'-Dioxy-3-Methylbenzophenon $OH.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)(OH)$ *und sein* **Diacetat** *s. Hptw. Bd. III, S. 211, Z. 8—3 v. u.; vgl. Spl. Bd. III, S. 160.*

S. 213, Z. 10 v. o. statt: „Resorcin" lies: „Kresorcin".

3) ***4-Methylbenzophenon, Phenyl-p-Tolylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$ (*S. 213 bis 216*). *B.* Aus p-Tolylphenylmethan durch CrO_2Cl_2 (Weiler, *B.* **32**, 1053). — *Darst.* Man tröpfelt 100 g Benzoylchlorid in ein Gemisch aus 1000 g Toluol und 50 g $AlCl_3$ u. s. w.; zur Reinigung krystallisirt man das Product aus Ligroïn um (Bourcet, *Bl.* [3] **15**, 945). — Krystallographische Messung vgl.: Meigen, *Z. Kr.* **31**, 220. — $C_{14}H_{12}O.AlCl_3$. Krystalle (Böseken, *R.* **19**, 22).

4¹-Bromderivat, p-Benzoylbenzylbromid $C_{14}H_{11}OBr = C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_2Br$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom zu auf 150° erhitztem Phenyltolylketon (Bourcet, *Bl.* [3] **15**, 946). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 96,6°. Bei der Oxydation durch alkalische $KMnO_4$-Lösung entsteht p-Benzoylbenzoësäure.

p-Benzoylbenzylidenbromid $C_{14}H_{10}OBr_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CHBr_2$. *B.* Durch Eintröpfeln bei 170° von 35 g Brom in 24 g Phenyltolylketon (B., *Bl.* [3] **15**, 949). — Monokline Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 86,8°. Wird von alkalischer $KMnO_4$-Lösung zu p-Benzoylbenzoësäure oxydirt.

***Nitrophenyltolylketon** $C_{14}H_{11}O_3N$ (*S. 214*). a) ***m-Nitrophenylderivat, 3'-Nitro-4-Methylbenzophenon** $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3$ (*S. 214*). Bei der Elektrolyse in Vitriolöl entsteht 3'-Amino-6'-Oxy-4-Methylbenzophenon (S. 162). — $C_{14}H_{11}O_3N.AlCl_3$ (Böseken, *R.* **19**, 24).

b) ***p-Nitrophenylderivat, 4'-Nitro-4-Methylbenzophenon** $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3$ (*S. 214*). — $C_{14}H_{11}O_3N.AlCl_3$ (B., *R.* **19**, 25).

*Aminophenyltolylketon $C_{14}H_{13}ON$ (*S. 214—215*). d) 2'Amino-4-Methylbenzophenon $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus p-Toluyl-o-Benzoësäureamid mit Brom und Alkali (Kippenberg, *B.* **30**, 1133). — Gelbe Prismen oder Tafeln aus absolutem Alkohol bezw. goldgelbe, glänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 96°. Wird von Natriumamalgam in verdünntem Alkohol zu o-Aminophenyl-p-Tolylcarbinol reducirt. Giebt beim Schmelzen mit Harnstoff 4-p-Tolyl-Ketodihydrochinazolin. — Pikrat $C_{14}H_{13}ON.C_6H_3O_7N_3$. Prismen aus Alkohol. Bräunt sich bei ca. 140°. Schmilzt bei 146°.

4-Methylbenzophenonsulfonsäure(2') $C_{14}H_{12}O_4S = HO_3S.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus o-Sulfobenzoësäureanhydrid und Toluol mittels $AlCl_3$ (Krannich, *B.* **33**, 3488). — Gelbliche Masse. Leicht löslich. Sehr hygroskopisch. Giebt beim Schmelzen mit Kali p-Toluylsäure. — $NH_4.C_{14}H_{11}O_4S + H_2O$. Monokline Tafeln (Geipel, *Z. Kr.* **35**, 615). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Wasser und Alkoholen, unlöslich in Aether und Benzol. — $Na.C_{14}H_{11}O_4S + 4H_2O$. Durchsichtige Tafeln. Schmilzt im Krystallwasser bei 53°. Wird oberhalb 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 247°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K.C_{14}H_{11}O_4S + H_2O$. Prismen. Wird bei 100° wasserfrei. Schmilzt bei 248°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{14}H_{11}O_4S)_2 + H_2O$. Krystallinisches Pulver. Wird bei 110° wasserfrei. Schmilzt bei 215°. Leicht löslich. Zerfliesslich.

3'-Amino-6'-Oxy-4-Methylbenzophenon $C_{14}H_{13}O_2N = OH.C_6H_3(NH_2).CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei der Elektrolyse von m-Nitrophenyl-p-Tolylketon (S. 161), gelöst in Vitriolöl, analog dem 5-Amino-2-Oxybenzophenon (S. 153) (Gattermann, *B.* **29**, 3036). — Goldgelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 93°. — $C_{14}H_{13}O_2N.HCl$. Nadeln aus Alkohol.

4-Oxymethylbenzophenon, p-Benzoylbenzylalkohol $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von 25 g p-Benzoylbenzylbromid (S. 161) mit 2 L. Pottaschelösung von 2% (Bourcet, *Bl.* [3] **15**, 947). — Blättchen aus Wasser. Schmelzpunkt: 48,3°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether.
Acetat $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von p-Benzoylbenzylbromid (S. 161) mit Kaliumacetatlösung von 3% (B.). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 36°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser.

S. 216, Z. 1 v. o. statt: „α-Derivat“ lies: „2-Methylxanthon“.

S. 216, Z. 2 v. o. hinter „2612“ schalte ein: „Gräbe, A. ***257****, 94 Anm.“.*

S. 216, Z. 3 v. o. statt: „4-Methyldiphenylenketonoxyd(1²), 4-Methylxanthon“ lies: „4-Methyldiphenylenketonoxyd, 3-Methylxanthon“.

S. 216, Z. 4 v. o. statt: „2-Oxy-4-Toluylsäurephenylester“ lies: „3-Oxy-p-Toluylsäurephenylester $(CH_3)^1C_6H_3(OH)^3(CO_2.C_6H_5)^4$*“.*

S. 216, Z. 5 v. o. muss die Structurformel lauten: [Strukturformel mit CH_3, O, CO, OH].

S. 216, Z. 9 v. o. statt: „Hydrochinon“ lies: „Hydrochinoncarbonsäure“.

***Benzomethylresorcin** (*S. 216*) nebst seinen Derivaten *kann sich nicht vom 4-Methylbenzophenon ableiten, sondern muss ein Dioxyderivat des 2- oder 3-Methylbenzophenons sein.*

2',4'-Dioxy-4-Methylbenzophenonsulfonsäure $(OH)_2C_6H_3.CO.C_6H_3(SO_3H).CH_3$ *s. Hptw. Bd. III, S. 212, Z. 16—33 v. o.*

4) ****Homobenzophenon*** (*S. 216*). *Der ganze Artikel ist hier zu streichen; vgl. an seiner Stelle die Angaben im Spl. Bd. III, S. 160 über 2-Methyl-5-Aminobenzophenon(?), S. 160—161 über 6-Phtalimino-3-Methylbenzophenon, S. 161 über 4,4'-Diamino-3-Methylbenzophenon und dessen Dibenzoylderivat, sowie über 4 (oder 4')-Amino-4' (oder 4)-Oxy-3-Methylbenzophenon und dessen Dibenzoylderivat. — Methylbenzophenon-Derivate mit ungewisser Stellung der Methylgruppe s. S. 165—166.*

5) ****Acetobiphenyl*** $C_6H_5.C_6H_4.CO.CH_3$ (*S. 217*). **Dichlorselenoderivat** $C_{28}H_{22}O_2Cl_2Se = (C_6H_5.C_6H_4.CO.CH_2)_2SeCl_2$. *B.* Aus Acetobiphenyl (Hptw. Bd. III, S. 217, Z. 1 v. o.) und $SeCl_4$ in Aether (Kunckell, Zimmermann, *A.* **314**, 294). — Weisse Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 136°.

Ueber **p-Acetobiphenyl** *s. S. 165.*

6) ****Phenylbenzylketon, Desoxybenzoïn*** $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$ (*S. 217—227*). *B.* Bei längerem Erhitzen von Benzoïn (S. 163) auf 280° (Engler, Grimm, *B.* **30**, 2923). Beim Erhitzen von Benzoïn mit festem Aetzkali auf 240—250° neben anderen Producten (Knoevenagel, Arndts, *B.* **35**, 1989). Durch Einwirkung von $AgNO_3$ auf das Jodhydrin des a-Diphenyläthylens (Spl. Bd. II, S. 119) (Tiffeneau, *C. r.* **134**, 1506). — *Darst.* Zu einer Mischung von 1 Thl. Benzoïn und 6 Thln. Eisessig giebt man unter gutem Schütteln

1 Thl. Zinkstaub, erhitzt dann etwa 15—20 Stunden auf dem Wasserbade, giesst darauf in Wasser, lässt stehen bis das anfänglich abgeschiedene Oel ganz fest geworden ist, und krystallisirt mehrmals aus Alkohol um (SUDBOROUGH, *Soc.* 71, 219). Man leitet durch eine Lösung von 100 g Benzoïn in 250 g 90%igem Alkohol, zu der man 100 g reines Zink gegeben hat, HCl bis zur völligen Lösung des Zinks ein, giesst die Lösung in 2—3 Liter heissen Wassers, erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbade und destillirt das abfiltrirte Desoxybenzoïn nach dem Trocknen im Exsiccator in Portionen von 50 g; die zwischen 315° bis 320° übergehenden Antheile fängt man gesondert auf (STOBBE, *B.* **35**, 912). Man übergiesst 120 g rohes Chlorobenzil (Hptw. Bd. III, S. 218) und 120 g granuliertes Zink mit 200 ccm Alkohol und setzt 200 ccm gesättigte alkoholische Salzsäure in kleinen Portionen zu; nach beendeter Reaction giesst man auf Eis und krystallisirt das ausgeschiedene Desoxybenzoïn aus Alkohol um (Ausbeute: 67% der Theorie) (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 163). — Liefert beim Kochen mit 70%iger, wässeriger Kalilauge Benzoësäure und Toluol (K., A., *B* **35**, 1983 Anm.). Bleibt beim Erhitzen mit Aethyljodid und Silberoxyd grösstentheils unverändert (LANDER, *P. Ch. S.* Nr. 235). Mit Benzylcyanid und Natriumäthylat entsteht das Nitril der α,β-Diphenyl-β Benzylacrylsäure (Spl. Bd. II, S. 880). Mit Cyanessigester (Spl. Bd. I, S. 677) und Natriumäthylat entsteht der Halbnitril-Aethylester der Phenylbenzylmethylenmalonsäure (Spl. Bd. II, S. 1100). Bei der Condensation mit Benzaldehyd mittels HCl-Gas bilden sich Chlorbenzyldesoxybenzoïn (S. 198), Benzamaron (Hptw. Bd. III, S. 313) und Isobenzaldesoxybenzoïn (S. 200) (STOBBE, NIEDENZU, *B.* **34**, 3897); bei Verwendung eines Ueberschusses an Benzaldehyd wird die Bildung des Benzamarons fast ganz vermieden und die Ausbeute an Chlorbenzyldesoxybenzoïn gesteigert; durch Steigerung der Reactionstemperatur auf 75—80° wird die Ausbeute an Isobenzaldesoxybenzoïn erhöht.

S. 217, Z. 5—4 v. u. statt: „Diäthylcarbonbenzoësäure" lies: „Diäthylcarbobenzonsäure".

Additionsproducte aus Desoxybenzoïn und Benzylidenanilin (vgl. S. 20) $C_{27}H_{23}ON$. a) α-Verbindung. Aequivalente Mengen der Componenten werden über den Schmelzpunkt erhitzt (FRANCIS, *Soc.* **75**, 867). — Nadeln (aus Petroleumäther) vom Schmelzp.: 154° (F., *Soc.* **77**, 1195). — Chlorhydrat $4C_{27}H_{23}ON.3HCl$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 104°. Liefert in Chloroformlösung mit Chlorwasserstoff ein höheres Chlorhydrat in Rhomboëdern vom Schmelzp.: 124°. Dissociirt mit kaltem Alkohol unter Bildung eines Gemisches von α- und γ-Base (s. u.).

b) β-Verbindung. *B.* Entsteht durch Zusatz einer Spur Piperidin zur Benzollösung der α-Verbindung (s. o.); daneben bilden sich kleine Mengen einer Verbindung vom Schmelzp.: 188,5° (F., *Soc.* **73**, 867). — Krystalle. Schmelzp.: 164—165°. Geht durch Erhitzen in die α-Modification über (F., *Soc.* **77**, 1196). — Chlorhydrat $4C_{27}H_{23}ON.HCl$. Schmelzp.: 122,5°. Dissociirt mit Wasser.

c) γ-Verbindung. *B.* Entsteht durch Einwirkung von Natriumäthylat auf die α- oder β-Verbindung (s. o.) (F., *Soc.* **75**, 867). — Nadeln. Schmelzp.: 172,5°. — Das Chlorhydrat scheint identisch mit dem der β Form zu sein (F., *Soc.* **77**, 1196).

Desoxybenzoïn-Benzyliden-m-Nitranilin $C_{27}H_{22}O_3N_2$. *B.* Aus molekularen Mengen Desoxybenzoïn und Benzyliden-m-Nitranilin (S. 21) bei längerem Erhitzen auf 70° (F., *Soc.* **81**, 448). — Grünlichgelbe krystallinische Substanz (aus viel Benzol). Schmelzp.: 208°.

Desoxybenzoïn-Benzyliden-p-toluidin $C_{28}H_{25}ON$. α-Modification. *B.* Aus Desoxybenzoïn und Benzyliden-p-Toluidin (S. 22) bei längerem Erhitzen auf 50° (F., *Soc.* **81**, 445). — Schmelzp.: 147°. Wurde nicht ganz rein erhalten. Geht beim Schmelzen zum Theil in eine isomere Verbindung vom Schmelzp.: 191° über, welche auch direct aus Desoxybenzoïn und Benzyliden-p-Toluidin beim Erhitzen auf 65—70° erhalten wird.

***Desyltoluidid** $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5.CO.CH(NH.C_7H_7).C_6H_5$ (*S. 220*). b) *p-Derivat (*S. 220*). *B.* Entsteht neben der hochschmelzenden Benzalverbindung des p-Toluidinophenylacetamids (S. 28) beim Kochen (20 Minuten) von 100 g Benzyliden-p-Toluidin (S. 22), 54 g Benzaldehyd und 1 Liter Alkohol von 80% mit 50 g KCN (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **29**, 1736).

p,p'-Diaminodesoxybenzoïn $C_{14}H_{14}ON_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von p-Diaminotolan (Spl. zu Bd. IV, S. 1016) mit verdünnten Säuren (KALLE & Co., D.R.P. 45371; *Frdl.* **II**, 457). — Schmelzp.: 145°.

S. 221, Z. 24 u. 25 v. o. sind zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. III, S. 220, Z. 1—2 v. o.

***Benzoïn** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CO.CH(OH).C_6H_5$ (*S. 221—222*). Zur Theorie der Bildung {aus Benzaldehyd und KCN} vgl. auch: NEF, *A.* **298**, 312. *B.* Beim Sieden von Dibenzyläther (Hptw. Bd. II, S. 1050) über Natrium (neben Toluol) (ODDO, *G.* **31** I, 367). Durch elektrolytische Reduction von Benzil (Hptw. Bd. III, S. 280) in alkoholisch-schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung (JAMES, *Am. Soc.* **21**, 889). — Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOJAWLENSKY, *Ph Ch.* **27**, 595. Benzoïn zersetzt sich bei 280° unter Bildung von CO,

CO_2, Diphenylmethan (Spl. Bd. II, S. 109), Desoxybenzoïn und Benzil (ENGLER, GRIMM, *B.* **30**, 2921). Einwirkung der dunkelen, elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 677. Benzoïn giebt bei der Elektrolyse, in alkoholischer Natronlauge gelöst, Benzoïnpinakon (Spl. Bd. II, S. 679) (KAUFMANN, *C.* **1898** I, 1232; vgl. dazu auch JAMES, *Am. Soc.* **21**, 900). Liefert bei elektrolytischer Oxydation in alkoholisch-alkalischer oder schwefelsaurer Lösung Benzoësäure und Benzil (J.). Benzoïn wird in Gegenwart von Licht durch Alkohol in die Hydrobenzoïne (Spl. Bd. II, S. 674) verwandelt (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 100). Bleibt beim Erwärmen mit Kalilauge (bis zu 30 %) auf 100° unter Luftabschluss unverändert (KNOEVENAGEL, ARNDTS, *B.* **35**, 1982). Wird beim Erhitzen mit conc. Alkalien (60—80 %) auch unter Luftabschluss unter Bildung von Benzylalkohol und Benzoësäure zersetzt; bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur entsteht auf Kosten des Benzylalkohols daneben Toluylenhydrat (Hptw. Bd. II, S. 1079) und Hydrobenzoïn, sowie ein bei 100° schmelzender Körper der Formel $C_{18}H_{18}O_2$. Liefert mit festem Aetzkali bei 240—250° Desoxybenzoïn, Benzhydrol (Spl. Bd. II, S. 656) und 7-Benzyldesoxybenzoïn (S. 198) (KN., A.). Bei der Behandlung von Benzoïn mit Alkyljodiden und Ag_2O entstehen seine Alkyläther (vgl. unten) neben Benzaldehyd und Benzoësäureestern (LANDER, *Soc.* **77**, 733). Mit Homologen des Phenols sowie mit mehrwerthigen Phenolen in Gegenwart von 73 %iger Schwefelsäure erhitzt, liefert das Benzoïn Furfuranderivate, z. B. mit Resorcin Oxy-Diphenylbenzofurfuran $C_{20}H_{14}O_2$ (Spl. zu Bd. III, S. 730) und Tetraphenylbenzodifurfuran $C_{34}H_{22}O_2$ (Spl. zu Bd. III, S. 734) (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1035). Beim Schmelzen mit Resorcin entsteht die Verbindung $C_{26}H_{20}O_4$ (s. u.) und andere Producte (v. LIEBIG, *B.* **32**, 2334). Mit Gallussäure condensirt sich Benzoïn zu Benzoïngelb, s. S. 201 (BOHN, vgl. D.R.P. 95739; *C.* **1898** I, 870; GRÄBE, *B.* **31**, 2575). Condensation mit Benzaldehyd in Gegenwart von KCN: SMITH, *Am.* **22**, 255. Eine Mischung von Benzoïn und Benzil wird durch alkoholische Kalilauge violett gefärbt (BAMBERGER, SCHOLL, *B.* **32**, 1809). Bei der Condensation mit Mercaptanen mittels $HCl + ZnCl_2$ entstehen Dialkylthiostilbene $C_6H_5.C(SR):C(SR).C_6H_5$ (POSNER, *B.* **35**, 506). Einwirkung auf die drei Phenylendiamine: J., M., *Soc.* **75**, 1043. Condensation mit Phenyl-Aethylendiamin: GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **31**, 1581. Beim Erhitzen von Benzoïn mit Säureamiden (Oxamid, Malonsäureamid) auf 200° entsteht Tetraphenylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 1095) (SEAL, *Am. Soc.* **18**, 116).

Aethyldibenzoïn $C_{30}H_{26}O_4$ (vgl. auch JAPP, *Soc.* **71**, 297). *B.* Entsteht, neben anderen Producten, beim Erhitzen von Benzoïn (s. o.) (JENA, *A.* **155**, 79; LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* **4**, 336) oder Benzoïnacetat (Hptw. Bd. III, S. 223) (J., L., *A.* **155**, 92) mit alkoholischer Kalilauge. — Schmelzp.: 200°.

Acetyläthyldibenzoïn $C_{32}H_{28}O_5 = C_{30}H_{25}(C_2H_3O)O_4$. *B.* Aus Aethyldibenzoïn (s. o.) und Acetylchlorid (L., SCH., *B.* **4**, 337). — Schmelzp.: 145°.

Verbindung $C_{26}H_{20}O_4 = \frac{C_6H_5.CH(OH)}{C_6H_5}{>}C{<}\frac{C_6H_3(OH)}{C_6H_3(OH)}{>}O$? *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Benzoïn (S. 164) mit Resorcin auf 180°, neben anderen Producten (v. LIEBIG, *B.* **32**, 2334). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 134°. Sehr wenig löslich in Petroleumäther und Wasser, sonst leicht löslich.

***Benzoïnäthyläther** $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5.CH(O.C_2H_5).CO.C_6H_5$ (*S. 222*). *B.* Aus Benzoïn (S. 164), C_2H_5J und Ag_2O (LANDER, *Soc.* **77**, 734). — Schmelzp.: 58—58,5°.

Isopropyläther $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5.CH(O.C_3H_7).CO.C_6H_5$. *B.* Aus Benzoïn (22 g) (S. 164) und Isopropyljodid (41 g) gelöst in 20 g Benzol mit trockenem Silberoxyd (28 g) beim Kochen (neben Benzaldehyd und Benzoësäureisopropylester) (LANDER, *Soc.* **77**, 735). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 72—75°. Kp_{10}: 175—180°.

***Ammoniakderivate des Benzoïns** (*S. 223—225*).

S. 223, Z. 16 v. u. hinter: „Erdmann" schalte ein: „A. ***135***, *187".*

S. 223, Z. 10 v. u. statt: „105°" lies: „165°".

S. 223, Z. 9 v. u. ist die Angabe: „Schmelzp.: 202—203°" zu streichen.

S. 224, Z. 5 v. o. muss die Formel lauten: „$\frac{C_6H_5.C—N}{C_6H_5.C.NH}{>}C.SH$".

S. 225, Z. 19 v. o. hinter: „$C_{28}H_{20}N_2$" schalte ein: „(Tetraphenylpyrazin?)".

S. 225, Z. 20 v. o. statt: „$C_{28}H_{20}N_4$" lies: „$C_{28}H_{20}N_2$".

S. 225, Z. 22 v. u. statt: „Cumialbenzoïnazin" lies: „Cuminalbenzoïnazin".

***Verbindung** $C_{28}H_{20}N_2$ (*S. 225, Z. 13 v. u.) ist vielleicht Tetraphenylpyrazin; vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1095* (vgl. SNAPE, BROOKE, *Soc.* **71**, 532).

S. 226, Z. 24 v. u. statt: „$C_{11}H_5Cl_3S_2$" lies: „$C_{14}H_5Cl_3S_2$".

Verbindung $C_{14}H_{12}O_3$ (o,p-Dioxydesoxybenzoïn, ω-Phenylresacetophenon?) $= (HO)_2C_6H_3.CO.CH_2.C_6H_5$? *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-4-Anhydrobenzyl-7-Oxy-1,4-Benzopyranol (Spl. zu Bd. III, S. 737) mit wässeriger Natronlauge (BÜLOW, GROTOWSKY,

B. **35**, 1527). — Blättchen. Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in Ligroïn und Wasser, sonst leicht löslich.

o,o'-Dioxy-Anilinodesoxybenzoïnanilid, bimolekulares o-Oxybenzylidenanilin $C_{26}H_{22}O_2N_2$ = HO.C_6H_4.C(:N.C_6H_5).CH(NH.C_6H_5)C_6H_4.OH. *B.* Man lässt 10 g o-Oxybenzylidenanilin, gelöst in 30 g Alkohol, mit einer Lösung von 4 g Cyankalium in 10 g Wasser einige Tage stehen (SCHWAB, *B.* **34**, 839). — Gelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 155°.

S. 227, Z. 25 v. o. statt: „113°" lies: „119°".

2,3,4-Trioxyphenyl-Benzylketon $C_{14}H_{12}O_4$ = C_6H_5.CH_2.CO.$C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus Pyrogallol und Phenylessigsäure durch Erhitzen in Gegenwart eines Condensationsmittels (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 50450, 50451; *Frdl.* **II**, 483). — Gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt: 141—142°.

2,2'-Dimethoxybenzoïn $C_{16}H_{16}O_4$ = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO.C_6H_4.O.CH_3. *B.* Aus Salicylaldehyd-Methyläther (100 g) durch Kochen mit Kaliumcyanid (10 g) in einer Lösung von 50%igem Alkohol (300 g) (IRVINE, *Soc.* **79**, 670). — Prismen. Schmelzpunkt: 101,5°. Färbt sich am Licht gelb. Liefert bei Oxydation mit $KMnO_4$ o-Methoxybenzoësäure.

Methyläther $C_{17}H_{18}O_4$ = CH_3.O.C_6H_4.CH(O.CH_3).CO.C_6H_4.O.CH_3. *B.* Aus 2,2'-Dimethoxybenzoïn (s. o.) durch Methyljodid und Silberoxyd (I., *Soc.* **79**, 672). — Prismen aus Alkohol, Aether oder CS_2. Schmelzp.: 59—60°. Destillirt im Vacuum unzersetzt.

Schwefelhaltige Derivate des Phenylbenzylketons. **Methyl-Aethyl-Desylsulfinsalze.** Bromid $C_{17}H_{19}OBrS$ = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).S(CH_3)(C_2H_5)Br. *B.* Aus molekularen Mengen Bromdesoxybenzoïn (Hptw. Bd. III, S. 218) und Methyläthylsulfid (SMILES, *Soc.* **77**, 1178). Nicht krystallisirbare feste Masse. — $(C_{17}H_{19}OSCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 177° unter Zersetzung). — Pikrat $C_{23}H_{21}O_8N_3S$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 162°.

Desylthiocyanat $C_{15}H_{11}ONS$ = C_6H_5.CO.CH(S.CN).C_6H_5. *B.* Aus Bromdesoxybenzoïn (Hptw. Bd. III, S. 218) und alkoholischem Kaliumthiocyanat (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 202). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 110—111°.

Benzoïnmercaptol $C_{18}H_{22}OS_2$ = C_6H_5.CH(OH).C(S.C_2H_5)$_2$.C_6H_5 (vgl. dazu POSNER, *B.* **35**, 506). *B.* Aus Aethylmercaptan und Benzoïn (S. 164) in Gegenwart wasserentziehender Mittel (HCl oder $ZnCl_2$) (LLAGUET, *Bl.* [3] **23**, 507). — Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 93—94°. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder HNO_3 Benzil.

Schwefelhaltige Derivate des Phenylbenzylketons s. ferner Hptw. Bd. III, S. 226.

7) ***p-Acetobiphenyl*** C_6H_5.C_6H_4.CO.CH_3. **Chloracetobiphenyl** $C_{14}H_{11}OCl$ = C_6H_5.C_6H_4.CO.CH_2Cl. *B.* 10 g Diphenyl werden in CS_2 gelöst, mit 10 g $AlCl_3$ und 8 g Chloracetylchlorid versetzt (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 510). — Gelbliches Krystallpulver. Schmelzpunkt: 122—123°. Löslich in heissem Alkohol. Giebt durch Oxydation p-Phenylbenzoësäure.

Für die im Hptw. Bd. III, S. 217, Z. 7—15 v. o. aufgeführten **Acetobiphenyl-Derivate** *ist die Stellung der Acetylgruppe ungewiss.*

Derivate von Methylbenzophenonen unbekannter Stellung. **x-Benzoyl-1-Methyl-3-Oxybenzol, Benzo-m-Kresol** $C_{14}H_{12}O_2$ = C_6H_5.CO.$C_6H_3(CH_3)^1(OH)^3$. *B.* Durch Verseifung des Benzoats (s. u.) mittels alkoholischer Natronlauge (BARTOLOTTI, *G.* **30 II**, 226). — Aus Benzol + Petroleumäther farblose Krystalle. Schmelzp.: 128°. Löslich in den gewöhnlichen Solventien, in Natronlauge mit gelber Farbe.

Methyläther $C_{15}H_{14}O_2$ = C_6H_5.CO.$C_6H_3(CH_3)^1(O.CH_3)^3$. *B.* Beim 5-stdg. Erhitzen von 5 g Benzo-m-Kresol (s. o.), gelöst in einer Lösung von 2,5 g Kali in 12 ccm CH_3OH, mit 4 g CH_3J (B., *G.* **30 II**, 228). — Flüssig.

Acetat $C_{16}H_{14}O_3$ = C_6H_5.CO.$C_6H_3(CH_3)^1(O.C_2H_3O)^3$. Flüssig (B., *G.* **30 II**, 227).

Benzoat $C_{21}H_{16}O_3$ = C_6H_5.CO.$C_6H_3(CH_3)^1(O.C_7H_5O)^3$. *B.* Beim 1-stdg. Erhitzen eines Gemisches von Benzoësäure-m-Kresolester, Benzoylchlorid und Chlorzink im Paraffinbade auf 130° (B., *G.* **30 II**, 225). Aus Benzo-m-Kresol (s. o.) und Benzoylchlorid (B.). — Aus Alkohol weisse Krystalle. Schmelzp.: 104—105°.

1-Benzoyl-x-Methyl-2,4-Dioxybenzol C_6H_5.CO.$C_6H_2(CH_3)(OH)_2$ *s.* **Benzomethylresorcin,** *Hptw. Bd. III, S. 216 und Spl. Bd. III, S. 162.*

x-Benzoyl-1-Methyl-3,4-Dioxybenzol $C_{14}H_{12}O_3$ = C_6H_5.CO.$C_6H_2(CH_3)(OH)_2$. **3-Methyläther, Benzokreosol** $C_{15}H_{14}O_3$ = C_6H_5.CO.$C_6H_2(CH_3)^1(O.CH_3)^3(OH)^4$. *B.* Aus dem 3-Methyläther-4-Benzoat (S. 166) durch alkoholische Kalilauge (BARTOLOTTI, *G.* **28 II**, 285). — Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 150°.

3,4-Dimethyläther $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)(O.CH_3)_2$. *B.* Aus Kalium-Benzokreosol (S. 165) und CH_3J (B., *G.* **28** II, 288). — Flüssig. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

3-Methyläther-4-Acetat $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)(O.CH_3)(O.C_2H_3O)$. *B.* Aus Benzokreosol (S. 165) und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (B., *G.* **28** II, 285). — Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 77,5°.

3-Methyläther-4-Benzoat $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)(O.CH_3)(O.C_7H_5O)$. *B.* Aus Benzoësäure-Kreosolester und Benzoylchlorid in Gegenwart von Chlorzink (B., *G.* **28** II, 283). — Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 95—96°.

4. *Ketone $C_{15}H_{14}O$ (*S. 227—234*).

1) ****Benzylacetophenon*** C_6H_5(1—6)—$CH_2.CH_2.CO$(7, 8, 7′)—C_6H_5(1′—6′) (*S. 227—229*). *B.* Bei der Reduction von Benzalacetophenon (S. 178) mit Zinkstaub und Eisessig (neben einer bei 270° schmelzenden Verbindung) (Harries, Hübner, *A.* **296**, 327).

S. 228, Z. 23 v. o. statt: „110°“ lies: „111°“.

*7,8-Dibrom-Benzylacetophenon, Benzalacetophenondibromid $C_{15}H_{12}OBr_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$ (*S. 228*). a) *α-Modification [*im Hptw. S. 228, Z. 25 v. o. als* „2,3-Dibromdiphenylpropanon(1)“ *aufgeführt*]. Kurze Prismen. Schmelzp.: 157,5°. 1 Thl. löst sich bei 30° in 610 Thln. Alkohol. Beim Erhitzen mit Natriumalkoholaten entstehen Aether des α-Oxybenzalacetophenons (S. 224) (Pond, York, Moore, *Am. Soc.* **23**, 790). Wird durch überschüssige Kalilauge (3 Mol.-Gew.) in etwa 14%iger Lösung in ein Gemisch zweier gleichschmelzender Isomeren $C_{15}H_{12}O_2$ (Hptw. Bd. III, S. 297 u. Spl. Bd. III, S. 224—225) — α-Oxybenzalacetophenon (früher Dibenzoylmethan) und nichtsaures Dibenzoylmethan — übergeführt (J. Wislicenus, Löwenheim, *A.* **308**, 223; vgl. auch W., L., Wells, *C.* **1897** II, 261; P., Maxwell, Normann, *Am. Soc.* **21**, 964).

b) β-Modification. *B.* Bei der Bromirung von Benzalacetophenon (S. 178) in ätherischer Lösung neben dem α-Dibromid (s. o.) in kleinerer Menge (P., Y., Moore, *Am. Soc.* **23**, 790). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 108—109°. 1 Thl. löst sich bei 30° in 106 Thln. Alkohol. Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat und Behandlung des resultirenden Oeles mit Essigsäure entsteht nur α-Oxybenzalacetophenon (Spl. Bd. III, S. 224).

Eine als Dibrom-Benzylacetophenon $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$ aufgefasste Verbindung entsteht nach Collet, *C. r.* **125**, 306, aus Dibromphenylpropionylchlorid, $C_6H_5.CHBr.CHBr.COCl$, Benzol und $AlCl_3$ (C., *C. r.* **125**, 306). — Nadeln. Schmelzp.: 88°. Löslich in Alkohol und Benzol.

Nitrobenzalacetophenondibromid $C_{15}H_{11}O_3NBr_2 = NO_2.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$. a) o-Nitroverbindung. Vierseitige Prismen (aus Chloroform), die sich an der Luft allmählich unter Braunfärbung zersetzen. Schmelzp.: 167—168° (Sorge, *B.* **35**, 1067).

b) m-Nitroverbindung. Rhomboëder. Schmelzp.: 187°. Unlöslich (S., *B.* **35**, 1068).

c) p-Nitroverbindung. Nädelchen (aus Chloroform), die sich an der Luft zersetzen. Schmelzp.: 148°. Löslich in CS_2 (S., *B.* **35**, 1069).

7-Anilino-Benzylacetophenon, Benzalacetophenonanilin $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen molekularer Mengen Anilin und Benzalacetophenon (S. 178) in alkoholischer Lösung (Tambor, Wildi, *B.* **31**, 352). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 175°. Mit Ausnahme von Ligroïn, Aether und Holzgeist leicht löslich in warmen Solventien. Lösung in conc. Schwefelsäure grünlich. Spaltet sich beim Destilliren in die Componenten.

*Benzalacetophenon-p-Toluidin $C_{22}H_{21}ON = C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.CH_3).CH_2.CO.C_6H_5$ [*im Hptw. S. 228, Z. 27 v. u. als* „3-p-Toluidinodiphenylpropanon(1)“ *aufgeführt*]. *B.* Aus Benzalacetophenon (S. 178) und p-Toluidin in alkoholischer Lösung (T., W., *B.* **31**, 353). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 172°. Lösung in conc. Schwefelsäure grünlichgelb.

Benzalacetophenon-β-Naphtylamin $C_{25}H_{21}ON = C_6H_5.CH(NH.C_{10}H_7).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Zufügen von conc. Natronlauge zur Lösung von Benzalacetophenon (S. 178) und β-Naphtylamin (Spl. Bd. II, S. 330) in Alkohol (T., W., *B.* **31**, 353). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 200°. Lösung in conc. Schwefelsäure orangegelb.

Bisbenzalacetophenonamin, Bisphenacylobenzylamin $C_{30}H_{27}O_2N = NH[CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5]_2$. *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzalacetophenon (S. 178) (T., W., *B.* **31**, 349). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 163° (unter Gasentwickelung). Löslich in conc. Schwefelsäure mit pfirsichrother Farbe.

Acetylbisbenzalacetophenonamin $C_{32}H_{29}O_3N = C_{30}H_{26}O_2N(CO.CH_3)$. Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 149°. Schwer löslich in Aether, sonst leicht löslich; in conc. Schwefelsäure mit röthlichgelber Farbe löslich (T., W., *B.* **31**, 350).

Bisbenzalacetophenonnitranilin $C_{36}H_{30}O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.N[CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5]_2$. *B.* Aus Benzalacetophenon (S. 178) und o- bezw. m- oder p-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 142—143) in Alkohol bei Gegenwart von conc. Natronlauge (T., W., *B.* **31**, 351).

a) o-Nitroderivat. Hellrothe Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 243°. Leicht löslich in siedendem Benzol, $CHCl_3$ und Aceton, schwer in Methylalkohol und Aether. Lösung in conc. Schwefelsäure hellorangegelb.

b) m-Nitroderivat. Gelbes Pulver. Schmelzp.: 238—240° (unter Zersetzung). Schwer löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure orangegelb.

c) p-Nitroderivat. Gelbe Nädelchen aus Essigsäure. Schmelzp.: 251—252°. Ziemlich leicht löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure orangegelb.

Bisbenzalacetophenon-5-Nitro-o-toluidin $C_{37}H_{32}O_4N_2 = NO_2.C_6H_3(CH_3).N[CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5]_2$. *B.* Aus Benzalacetophenon (S. 178) und 5-Nitro-o-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 246) (T., W., *B.* **31**, 350). — Schwefelgelbe Nädelchen aus Eisessig. Schmelzpunkt: 203°. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol, Aceton und Eisessig, schwer in Methyl- und Aethyl-Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Lösung in conc. Schwefelsäure orangegelb.

Bisbenzalacetophenon-α-Naphtylamin $C_{40}H_{33}O_2N = C_{10}H_7.N[CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5]_2$. Grünliche Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 180° (T., W., *B.* **31**, 352). Löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroïn und Methylalkohol. Lösung in conc. Schwefelsäure orangegelb.

2-Oxybenzylacetophenon $C_{15}H_{14}O_2 = HO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Als Nebenproduct [neben Phenacylidenflaven (Spl. zu Bd. III, S. 737) und Acetophenon (S. 90—91)] bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf 2-Oxybenzaldiacetophenon (Hptw. Bd. III, S. 307) (Feuerstein, v. Kostanecki, *B.* **31**, 718; F., *B.* **34**, 409). — Täfelchen. Schmelzpunkt: 91—92°. Wird von Natriumamalgam und Wasser zu „Phenyldihydrocumaralkohol" (Spl. Bd. II, S. 694) reducirt (F., Musculus, *B.* **34**, 411).

Methyläther $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 2-Oxybenzylacetophenon (s. o.) mit CH_3J und methylalkoholischem Kali (F., M., *B.* **34**, 410). — Dickflüssiges Oel. Kp_{20}: 223°. Färbt sich allmählich grün.

Acetat $C_{17}H_{16}O_3 = C_2H_3O.O.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 65—66° (F., v. K., *B.* **31**, 719).

5-Brom-2-Oxybenzylacetophenon $C_{15}H_{13}O_2Br = HO.C_6H_3Br.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. Blättchen (aus verdünnten Alkohol). Schmelzp.: 94—95° (F., v. K., *B.* **31**, 718, 719).

5-Brom-2-Acetoxybenzylacetophenon $C_{17}H_{15}O_3Br = C_2H_3O.O.C_6H_3Br.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. Täfelchen. Schmelzp.: 67° (F., v. K., *B.* **31**, 719).

7,8-Dibrom-4-Methoxybenzylacetophenon, 4-Methoxybenzalacetophenondibromid $C_{16}H_{14}O_2Br_2 = CH_3.O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$. *B.* Aus 4-Methoxy-Chalkon (S. 180) und der entsprechenden Menge Brom (Pond, Maxwell, Norman, *Am. Soc.* **21**, 966). — Weisse Prismen. Schmelzp.: 139—140° (unter Zersetzung). Kann aus Alkohol nicht unverändert umkrystallisirt werden (P., Schoffstall, *Am. Soc.* **22**, 667). Geht beim Kochen mit Alkohol in 7-Brom-4-Methoxy-8-Aethoxy-Benzylacetophenon (S. 168) über. Durch NH_3O entsteht die Verbindung $C_{16}H_{13}O_2N$ (s. u.).

Verbindung $C_{16}H_{13}O_2N$. *B.* Aus 4-Methoxybenzalacetophenondibromid (s. o.), Hydroxylaminchlorhydrat und Kalilauge (P., Sch., *Am. Soc.* **22**, 683). — Nadeln. Schmelzp.: 127° bis 128°. Löslich in Alkohol-Aether, leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich in starker Salzsäure. Wird durch kochende Kalilauge und conc. Schwefelsäure nicht verändert.

7,8-Dibrom-2′-Acetoxy-Benzylacetophenon, 2′-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid $C_{17}H_{14}O_3Br_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C_6H_4.O.C_2H_3O$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf in CS_2 gelöstes 2′-Acetoxy-Chalkon (S. 180) (F., v. K., *B.* **31**, 1758). — Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 105—107°. Wird von Alkali in alkoholischer Lösung in Flavon (Spl. zu Bd. III, S. 737) übergeführt.

5′-Brom-2′-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid $C_{17}H_{13}O_3Br_3 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C_6H_3Br.O.CO.CH_3$. *B.* Aus dem Acetat des 5′-Brom-2′-Acetoxy-Chalkons (S. 181) und Brom in CS_2 (v. K., Ludwig, *B.* **31**, 2952). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 121° bis 122°. Löst sich in alkoholischer Kalilauge unter Rothfärbung und Bildung von 2-Bromflavon (Spl. zu Bd. III, S. 737).

Diphenyldihydroisoxazol $C_6H_5.CH\langle{}^{CH_2.C.C_6H_5}_{O \quad\; N}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 246 und Spl. Bd. III, S. 179.*

*Diphenylisoxazol $C_{15}H_{11}ON = C_6H_5.C\lessgtr\begin{matrix}CH.C.C_6H_5\\ \ddot{} \\ O-N\end{matrix}$ (*S. 229*). *B.* Bei der Oxydation von Diphenyldihydroisoxazol (S. 179) oder von der α- oder β-Verbindung $C_{15}H_{16}O_2N_2$ (aus Benzalacetophenon und NH_3O, vgl. S. 179) mit CrO_3 (Claus, *J. pr.* [2] **54**, 411). Aus Dibenzoylmethan (S. 224—225) und Hydroxylamin (Posner, *B.* **34**, 3985; Wislicenus, Löwenheim, *A.* **308**, 248). — Rhombische Täfelchen (aus Alkohol). Lange, flache, sechsseitige Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 140,5—141°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in siedendem Alkohol, CS_2 und Chloroform, unlöslich in Wasser, Laugen und verdünnten Säuren. Wird von rauchender Salzsäure bei 200°, beim Schmelzen mit KOH und beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure nicht angegriffen. Durch Jodwasserstoffsäure bei 150° entsteht Benzoësäure (W., L., *A.* **308**, 248). Ist auch gegen Vitriolöl beständig (Cl.).

7-Brom-4,8-Dimethoxy-Benzylacetophenon $C_{17}H_{17}O_3Br = CH_3.O.C_6H_4.CHBr.CH(O.CH_3).CO.C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 4-Methoxybenzalacetophenondibromid (S. 167) mit Methylalkohol (Pond, Schoffstall, *Am. Soc.* **22**, 670). — Nadeln. Schmelzp.: 102°. Schwer löslich in Methylalkohol, leicht in Essigäther. Giebt beim Erhitzen auf 175° 7-Brom-4-Methoxychalkon (S. 181).

7-Brom-4-Methoxy-8-Aethoxy-Benzylacetophenon $C_{18}H_{19}O_3Br = CH_3.O.C_6H_4.CHBr.CH(O.C_2H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Aus 4-Methoxybenzalacetophenondibromid (S. 167) durch Erhitzen mit Alkohol (P., Sch., *Am. Soc.* **22**, 668). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 74—75°.

4-Methoxy-2′-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid (vgl. S. 181) $C_{18}H_{16}O_4Br_2 = CH_3.O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.C_6H_4.O.C_2H_3O$. Nadeln (aus $CHCl_3$ + Aether). Schmelzpunkt: 104—105°. Wird von alkoholischer Kalilauge in Anisalcumaranon übergeführt (Herstein, v. Kostanecki, *B.* **32**, 319).

4′-Methoxy-2′-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid (vgl. S. 182) $C_{18}H_{16}O_4Br_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C_6H_3(O.C_2H_3O)(O.CH_3)$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 130,5° bis 131,5°. Wird von alkoholischer Kalilauge in 3-Methoxyflavon übergeführt (Emilewicz, v. K., *B.* **32**, 312).

4′-Aethoxy-2′-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid $C_{19}H_{18}O_4Br_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C_6H_3(O.C_2H_3O)(O.C_2H_5)$. *B.* Aus 4′-Aethoxy-2′-Acetoxy-Chalkon (S. 182) in CS_2-Lösung durch Brom (E., v. K., *B.* **31**, 698). — Nadeln. Schmelzp.: 118—119°. Geht durch alkoholische Kalilauge in 3-Aethoxyflavon über.

4-Methoxy-7,8-Dioxy-Benzylacetophenon(?) $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).CO.C_6H_5$ (?). *B.* Entsteht in kleiner Menge aus 4-Methoxybenzalacetophenondibromid (S. 167) und 2 Mol.-Gew. Natriummethylat (Pond, Schoffstall, *Am. Soc.* **22**, 677). — Schmelzp.: 90°. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

Methylen-3,4-dioxy-2′-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid (vgl. S. 182) $C_{18}H_{14}O_5Br_2 = CH_2:O_2:C_6H_3.CHBr.CHBr.CO.C_6H_4.O.CO.CH_3$. Prismen aus Aether. Schmelzp.: 113—114°. Wird von alkoholischer Kalilauge in Piperonalcumaranon übergeführt (Feuerstein, v. Kostanecki, *B.* **32**, 316).

3,4′-Diäthoxy-2′-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid $C_{21}H_{22}O_5Br_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.C_6H_3(O.C_2H_3O)(O.C_2H_5)$. *B.* Aus 3,4′-Diäthoxy-2′-Acetoxychalkon (S. 182) und Brom in CS_2 (v. Harpe, v. K., *B.* **33**, 323). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 105°.

4-Methoxy-4′-Aethoxy-2′-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid (vgl. S. 183) $C_{20}H_{20}O_5Br_2 = CH_3.O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.C_6H_3(O.C_2H_3O)(O.C_2H_5)$. Nadeln (aus $CHCl_3$ + Aether). Schmelzp.: 130—131° (v. K., Osius, *B.* **32**, 323). Liefert bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge 3-Aethoxy-4′-Methoxyflavon und etwas 3-Aethoxy-4′-Methoxybenzalcumaranon(?).

4′,6′-Dimethoxy-2′-Acetoxy-3′- oder 5′-Brom-Benzalacetophenondibromid $C_{19}H_{17}O_5Br_3 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C_6HBr(O.CH_3)_2(O.CO.CH_3)$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf 2′-Acetoxy-4′,6′-Dimethoxychalkon (S. 183) in CS_2 (v. K., Tambor, *B.* **32**, 2263). — Blättchen (aus viel Alkohol), die, rasch erhitzt, bei 185° schmelzen und sich dann unter Gasentwickelung zersetzen.

4′,6′-Diäthoxy-2′-Acetoxy-3′ oder 5′-Brom-Benzalacetophenondibromid $C_{21}H_{21}O_5Br_3 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C_6HBr(O.C_2H_5)_2(O.CO.CH_3)$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf 2′Acetoxy-4′,6′-Diäthoxychalkon (S. 183) in CS_2 (v. K., T., *B.* **32**, 2266). — Blättchen. Schmelzp.: 169—170° (unter Gasentwickelung).

3-Methoxy-4,4′-Diäthoxy-2′-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid (vgl. S. 183) $C_{22}H_{24}O_6Br_2 = (CH_3.O)(C_2H_5.O)C_6H_3.CHBr.CHBr.CO.C_6H_3(O.C_2H_5)(O.CO.CH_3)$. Krystallkrusten aus Aether. Schmelzp.: 107—108°. Liefert bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge 3′-Methoxy-3,4′-Diäthoxybenzalcumaranon (v. Kostanecki, Rózycki, *B.* **32**, 2260).

3,4-Dimethoxy-4'-Aethoxy-2'-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid (vgl. S. 183) $C_{21}H_{22}O_6Br_2 = (CH_3.O)_2C_6H_3.CHBr.CHBr.CO.C_6H_3(O.C_2H_5)(O.CO.CH_3)$. Krystallpulver aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 112—114° (unter Gasentwickelung). Wird von alkoholischer Kalilauge in 3',4'-Dimethoxy-3-Aethoxybenzalcumaranon übergeführt (v. K., R., *B.* **32**, 2258).

Methylen-3,4-dioxy-4'-Methoxy-2'-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid (vgl. S. 183) $C_{19}H_{16}O_6Br_2 = CH_2:O_2:C_6H_3.CHBr.CHBr.CO.C_6H_3(O.CH_3)(O.CO.CH_3)$. Nädelchen aus $CHCl_3$ + Aether. Schmelzp.: 137—138°. Liefert bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge 3-Methoxy-Piperonalcumaranon (EMILEWICZ, v. K., *B.* **32**, 313).

Methylen-3,4-dioxy-4'-Aethoxy-2'-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid (vgl. S. 183) $C_{20}H_{18}O_6Br_2 = CH_2:O_2:C_6H_3.CHBr.CHBr.CO.C_6H_3(O.C_2H_5)(O.CO.CH_3)$. Nädelchen. Schmelzp.: 130° (E., v. K., *B.* **31**, 705). Wird von alkoholischer Kalilauge in 3-Aethoxy-Piperonalcumaranon übergeführt (E., v. K., *B.* **32**, 310).

Schwefelhaltige Derivate des Benzylacetophenons. **7 (oder 8?)-Aethylsulfon-Benzylacetophenon** $C_{17}H_{18}O_3S = C_6H_5.CH(SO_2.C_2H_5).CH_2.CO.C_6H_5$ [oder $C_6H_5.CH_2.CH(SO_2.C_2H_5).CO.C_6H_5$?]. *B.* Durch Oxydation von 7 (oder 8?)-Aethylthio-Benzylacetophenondiäthylmercaptol (s. u.) mit $KMnO_4$ in CCl_4-Lösung neben 1,1,3 (oder 1,1,2?)-Triäthylsulfon-1,3-Diphenylpropan (s. u.) (POSNER, *B.* **34**, 1403). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 156°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heissem Alkohol.

7-Isoamylsulfon-Benzylacetophenon $C_{20}H_{24}O_3S = C_6H_5.CH(SO_2.C_5H_{11}).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Benzalacetophenon (S. 178) durch Condensation mit Isoamylmercaptan und Oxydation des entstehenden Oeles mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 809). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 142—143°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

7-Phenylthio-Benzylacetophenon $C_{21}H_{18}OS = C_6H_5.CH(S.C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylmercaptan und Benzalacetophenon (S. 178) durch Condensation mittels HCl (P., *B.* **35**, 809). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 121°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Aether.

7-Phenylsulfon-Benzylacetophenon $C_{21}H_{18}O_3S = C_6H_5.CH(SO_2.C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation des 7-Phenylthio-Benzylacetophenons (s. o.) mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 810). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 160—161°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Eisessig.

7-p-Tolylsulfon-Benzylacetophenon $C_{22}H_{20}O_3S = C_6H_5.CH(SO_2.C_7H_7).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Benzalacetophenon (S. 178) und p-Toluolsulfinsäure in heissem Alkohol (REIMER, *Bryn Mawr Coll. Monogr.* **I**, Nr. 2, S. 28). — Weisse Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 169—170°.

7-Rhodan-Benzylacetophenon $C_6H_5.CH(SCN).CH_2.CO.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. III, S. 228, Z. 19 v. u.*

7-Benzylsulfon-Benzylacetophenon $C_{22}H_{20}O_3S = C_6H_5.CH(SO_2.C_7H_7).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Benzalacetophenon (S. 178) und Benzylmercaptan durch Condensation mittels HCl und mehrmalige Oxydation des erhaltenen Oeles mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 808). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 147—148°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

7 (oder 8?)-Aethylthio-Benzylacetophenondiäthylmercaptol, 1,1,3 (oder 1,1,2?)-Triäthylthio-1,3-Diphenylpropan $C_{21}H_{28}S_3 = C_6H_5.CH(S.C_2H_5).CH_2.C(S.C_2H_5)_2.C_6H_5$ [oder $C_6H_5.CH_2.CH(S.C_2H_5).C(S.C_2H_5)_2.C_6H_5$?]. *B.* Aus Benzalacetophenon (S. 178) und Aethylmercaptan durch HCl-Gas (POSNER, *B.* **34**, 1403). — Oel, welches sich beim Kochen unter Mercaptanabspaltung zersetzt. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ liefert es neben dem entsprechenden Trisulfon (s. u.) unter Abspaltung zweier Moleküle Mercaptan 7 (oder 8?)-Aethylsulfon-Benzylacetophenon (s. o.).

1,1,3 (oder 1,1,2?)-Triäthylsulfon-1,3-Diphenylpropan $C_{21}H_{28}O_6S_3 = C_6H_5.CH(SO_2.C_2H_5).CH_2.C(SO_2.C_2H_5)_2.C_6H_5$ [oder $C_6H_5.CH_2.CH(SO_2.C_2H_5).C(SO_2.C_2H_5)_2.C_6H_5$?]. *B.* Aus dem 1,1,3 (oder 1,1,2?)-Triäthylthio-1,3-Diphenylpropan (s. o.) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in CCl_4-Lösung neben 7 (oder 8?)-Aethylsulfon-Benzylacetophenon (s. o.), von dem es durch seine leichte Löslichkeit in Alkohol getrennt werden kann (P., *B.* **34**, 1405). — Nadeln aus wenig Alkohol. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in heissem Alkohol.

1,1,3-Tribenzylsulfon-1,3-Diphenylpropan $C_{36}H_{34}O_6S_3 = C_6H_5.CH(SO_2.C_7H_7).CH_2.C(SO_2.C_7H_7)_2.C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von Benzalacetophenon (S. 178) mit Benzylmercaptan mittels HCl + Chlorzink und Oxydation des entstehenden Oeles mit $KMnO_4$; das Trisulfon wird durch seine Unlöslichkeit in Alkohol von dem gleichzeitig entstehenden 7-Benzylsulfon-Benzylacetophenon (s. o.) getrennt (P., *B.* **35**, 808). — Nadeln aus viel Alkohol. Schmelzp.: 217°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Eisessig.

2) ***Dibenzylketon*** $(C_6H_5.CH_2)_2CO$ (*S. 229*). *B.* Aus Phenylessigsäurechlorid beim Behandeln mit tertiären Aminen in ätherischer Lösung unter nachfolgendem Wasserzusatz (Wedekind, *B.* **34**, 2075). — Die *Darst.* erfolgt, vortheilhafter als aus dem Calciumsalz, durch trockene Destillation des Baryumsalzes der Phenylessigsäure bei ca. 200 mm Druck (Stobbe, Russwurm, Schulz, *A.* **308**, 175 Anm.). — Kp_{23-24}: 199—201°. Kp_{12}: 181—184°. Zersetzt sich beim Aufbewahren am Lichte und zwar bei Sauerstoffzutritt unter Bildung von Benzaldehyd, Benzoësäure und Phenylessigsäure, bei Abwesenheit von Sauerstoff unter Bildung von Kohlenoxyd, Toluol und einer Verbindung $(C_{30}H_{26}O_2?)$ vom Schmelzpunkt: 193—194° (Fortey, *Soc.* **75**, 871). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° entsteht neben Dibenzylmethan die Dibenzylmethylphosphinsäure ({Gräbe, *B.* **7**, 1627}; Michaelis, Flemming, *B.* **34**, 1291). Ein Wasserstoffatom des Dibenzylketons ist durch Alkyle ersetzbar (Opolski, *C.* **1900** II, 476). Einwirkung von Natriumäthylat und Aethyljodid: Francis, *Soc*, **75**, 868.

Additionsproducte aus Dibenzylketon und Benzylidenanilin (vgl. S. 20), **Dibenzylketon-Benzalanilin** $C_{28}H_{25}ON$. a) *α*-Verbindung. *B.* Entsteht beim Vermischen äquivalenter Mengen der Componenten (Francis, *Soc.* **75**, 865). — Nadeln. Schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 168° (F., *Soc.* **77**, 1192). — $C_{28}H_{25}ON.HCl$. Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 155,5°. Dissociirt mit Wasser. Giebt mit kaltem Alkohol ein Gemisch der *α*- und *γ*-Base (s. u.).

b) *β*-Verbindung. *B.* Aus der *α*-Modification (s. o.) durch Piperidin oder Phenylhydrazin (F., *Soc.* **77**, 1194). — Schmelzp.: 174°. Geht durch Erhitzen in die *α*-Modification über. — $C_{28}H_{25}ON.HCl$. Weisses, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 162°. Dissociirt mit Wasser.

c) *γ*-Verbindung. *B.* Aus der *α*- oder *β*-Modification (s. o.) durch Spuren von Natriumäthylat (F., *Soc.* **77**, 1194). — Schmelzp.: 181—182°. Geht durch Erhitzen in die *α*-Form, durch Piperidin in die *β*-Form über. — Chlorhydrat. Scheint identisch mit dem der *β*-Form zu sein.

Alle drei Verbindungen geben keine Reaction mit $FeCl_3$.

Dibenzylketon-Benzal-m-nitranilin $C_{28}H_{24}O_3N_2$. a) *α*-Modification. *B.* Aus Dibenzylketon und Benzyliden-m-Nitranilin (S. 21) bei 7—10-tägigem Erhitzen auf 40—50° (Francis, *Soc.* **81**, 447). — Röthlichgelbe Nadeln (aus Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 134—135°. Krystallisirt unverändert aus Alkohol oder Aceton.

b) *β*-Modification. *B.* Aus der *α*-Form (s. o.) durch Umkrystallisiren aus Piperidin enthaltendem Benzol (F.). — Grünlichgelbe, krystallinische Masse. Schmelzp.: 177—178°. Sehr wenig löslich in Benzol. Bleibt bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt der *α*-Form unverändert.

c) *γ*-Modification. *B.* Bei mehrtägigem Stehen der *α*-Form (s. o.) in Benzol, welches Spuren Natriumäthylat enthält (F., *Soc.* **81**, 448). — Schmelzp.: 182—183°.

Dibenzylketon-m-Nitrobenzalanilin $C_{28}H_{24}O_3N_2$. a) *α*-Modification. *B.* Aus Dibenzylketon und m-Nitrobenzylidenanilin (Hptw. Bd. III, S. 30) bei 50—60° neben einer Verbindung von höherem Schmelzpunkt (F., *Soc.* **81**, 445). — Hellgelbes, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 147°. Löslich in Benzol und Ligroïn. — Chlorhydrat. Weisses, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 136—137°. Wird leicht dissociirt in die Base und HCl.

Verbindung $C_{28}H_{24}O_3N_2$. *B.* Aus Dibenzylketon und m-Nitrobenzylidenanilin bei 50—60° neben der *α*-Form des Dibenzylketon-m-Nitrobenzalanilins (s. o.) (F., *Soc.* **81**, 446). — Gelbe, krystallinische Masse aus Benzol. Schmelzp.: 179—180°. Geht bei längerem Erhitzen auf 147° in die *α*-Form des Dibenzylketon-m-Nitrobenzalanilins über und schmilzt. Bei Krystallisation aus Spuren Piperidin enthaltendem Benzol steigt der Schmelzpunkt auf 188—189°. — Chlorhydrat. Krystallinisch. Schmelzp.: 148—149°. Wird durch Wasser zersetzt.

b) *β*-Modification. *B.* Aus der *α*-Modification (s. o.) durch Umkrystallisation aus Benzol, welches Spuren Piperidin enthält (F., *Soc.* **81**, 446). — Hellgelbe, krystallinische Masse. Schmelzp.: 178—179°. Krystallisirt unverändert aus Aceton und absolutem Alkohol und kann ohne Zersetzung geschmolzen werden. Beim längeren Erhitzen auf 147° geht sie in die *α*-Form über. — Chlorhydrat $C_{28}H_{24}O_3N_2.HCl$. Weisses, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 158°. Wird durch Wasser oder Alkohol leicht dissociirt unter Bildung der *β*-Form der Base.

Dibenzylketon-Benzal-p-toluidin $C_{29}H_{27}ON$. a) *α*-Modification. *B.* Aus Dibenzylketon und Benzyliden-p-Toluidin (S. 22) bei 60° (F., *Soc.* **81**, 443). — Weisse, krystallinische Substanz. Schmelzp.: 164°. Löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol. — Chlorhydrat $C_{29}H_{27}ON.HCl$. Aus der Base in Benzol durch Einleiten von HCl. Weisse, krystallinische Masse. Schmelzp.: 143°. Wird durch Wasser dissociirt unter Rückbildung der *α*-Base, ebenso auch durch absoluten Alkohol.

b) β-Modification. *B.* Aus der α-Form (S. 170) durch Krystallisation aus Benzol, welches Spuren Phenylhydrazin enthält (F.). — Schmelzp.: 174—175°. Geht leicht, z. B. beim Umkrystallisiren aus reinem Benzol, wieder in die α-Form über.

c) γ-Modification. *B.* Aus der β-Form (s. o.) beim Umkrystallisiren aus natriumäthylathaltigem Benzol nach längerem Erhitzen der Lösung auf 50° (F.). — Schmelzp.: 181—182°. Sehr unbeständig.

*7-Bromdibenzylketon $C_{15}H_{13}OBr = C_6H_5.CHBr.CO.CH_2.C_6H_5$ (*S. 229, Z. 22 v. u.*). Schmelzp.: 49° (FRANCIS, *Soc.* **75**, 870).

Phenylimid des 7-Anilinodibenzylketons $C_{27}H_{24}N_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).C(:N.C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 7-Bromdibenzylketon (s. o.) und Anilin (F., *Soc.* **75**, 870). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 127,5°. Löslich in Aether und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol. — Das Chlorhydrat schmilzt bei 176°. Fast unlöslich in Wasser.

Imino-Bisdibenzylketon $C_{30}H_{27}O_2N = NH[CH(C_6H_5).CO.CH_2.C_6H_5]_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die kalte, alkoholische Lösung von 7-Bromdibenzylketon (s. o.) (F., *Soc.* **75**, 870). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 124°. Löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Petroleumäther.

Dibenzylketon-Semicarbazon $C_{16}H_{17}ON_3 = C_{15}H_{14}:N.NH.CO.NH_2$. Farblose Spiesse (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 145—146° (WEDEKIND, *B.* **34**, 2076).

*Dibenzylketonoxim $C_{15}H_{15}ON = C_{15}H_{14}:NOH$ (*S. 229*). Schmelzp.: 125° (FRANCIS, *Soc.* **75**, 868); 123° (GOLDSCHMIEDT, KRCZMAŘ, *M.* **22**, 664). Giebt mit conc. Schwefelsäure eine smaragdgrüne Lösung.

3) ****Benzyl-p-Tolylketon*** $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$ (*S. 229—230*). *B.* Eurch Einwirkung von $AgNO_3$ auf das Jodhydrin des α-Phenyl-p-Tolylacetylens (TIFFENEAU, *C. r.* **134**, 1507). — Schmelzp.: 108—109° (T.). Bei längerem Erhitzen mit einer wässerig-alkoholischen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat entsteht das Ketazin des Benzyltolylketons (s. u.) (KIPPING, *P. Ch. S.* Nr. 220).

Ketazin des Benzyl-p-Tolylketons $C_{30}H_{28}N_2 = [(C_6H_5.CH_2)(CH_3.C_6H_4)C:N-]_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen des Ketons mit einer wässerig-alkoholischen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat (K., *P. Ch. S.* Nr. 220). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol.

4) ****Phenyl-p-Tolubenzylketon*** $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.CH_3$ (*S. 230*). *B.* Durch Destillation von p-tolylessigsaurem (Hptw. Bd. II, S. 1374) mit benzoësaurem Calcium (STRZELECKA, *C.* **1902** I, 1011). — Wasserhelle Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 57°.

Eine mit der im Hptw. S. 230, Z. 7 v. o. aufgeführten Verbindung vielleicht identische Verbindung entsteht aus Phenacylchlorid (S. 91) und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 507). — Nadeln. Schmelzp.: 84—85°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

*Oxim $C_{15}H_{15}ON = C_{15}H_{14}:N.OH$ (*S. 230*). Nadeln. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser (STRZ., *C.* **1902** I, 1011).

S. 230, Z. 10 v. o. statt: „1238“ lies: „1231“.

5) ****7-Methyldesoxybenzoïn*** $C_6H_5.CO.CH(CH_3).C_6H_5$ (*S 230—231*). *Das* *Phloretin (*S. 230*) *kann nicht mehr als Derivat des 7-Methyldesoxybenzoïns betrachtet werden, seit die Phloretinsäure als p-Hydrocumarsäure erkannt ist (vgl. Spl. Bd. II, S. 930).*

7) ****2,4-Dimethylbenzophenon*** $(CH_3)_2C_6H_3.CO.C_6H_5$ (*S. 231—232*). *B.* Aus m-Xylol (Spl. Bd. II, S. 18) und Benzoylchlorid mittels $FeCl_3$ (MEISSEL, *B.* **32**, 2421). — Oel. Kp: 362°. $D^{20}{}_4$: 1,071. Beim Kochen mit Phosphorsäure entsteht m-Xylol (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1565).

2,4-Dimethyl-2′-Aminobenzophenon $C_{15}H_{15}ON = NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Xylolphtaloylsäureamid (Spl. Bd. II, S. 1008) durch Einwirkung von Brom + Natronlauge (DRAWERT, *B.* **32**, 1260). — Gelbe Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 89°. Leicht löslich. Giebt beim Erhitzen mit Harnstoff 4-m-Xylylchinazolon (Spl. zu Bd. IV, S. 1033). — $C_{15}H_{15}ON.HCl$. Derbe Krystalle, die sich bei 160° bräunen und bei 170° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. — Pikrat $C_{15}H_{15}ON.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 100—101°.

2,4-Dimethyl-2′-Benzoylaminobenzophenon $C_{22}H_{19}O_2N = C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 124° (D., *B.* **32**, 1261).

2,4-Dimethylbenzophenonsulfonsäure(2′) $C_{15}H_{14}O_4S = (CH_3)_2C_6H_3.CO.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus o-Sulfobenzoësäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 798) und m-Xylol (Spl. Bd. II, S. 18) in Gegenwart von $AlCl_3$ (KRANNICH, *B.* **33**, 3489). — Nadeln mit $2H_2O$. Schmelzp.: 80°.

Leicht löslich. — $NH_4.C_{15}H_{13}O_4S + {}^1/_2 H_2O$. Nädelchen. Schmilzt wasserfrei bei 235° bis 236°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. — $Na.C_{15}H_{13}O_4S$. Amorphes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K.C_{15}H_{13}O_4S$. Täfelchen aus conc., wässeriger Lösung. Schmelzp.: 300° (unter Bräunung). — $Ba(C_{15}H_{13}O_4S)_2 + 2H_2O$. Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 207°. Leicht löslich in Wasser.

8) ***2,5-Dimethylbenzophenon, Phenyl-p-Xylylketon*** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ (*S. 232*). *B.* Man kocht 22 g p-Xylol (Spl. Bd. II, S. 19) mit 28 g Benzoylchlorid und 20 g $AlCl_3$ 6 Stunden (COMSTOCK, *Am.* **18**, 552). — Rhombische Prismen oder Tafeln (MEIGEN, *Z. Kr.* **31**, 218).

9) ***3,3'-Dimethylbenzophenon, Di-m-tolylketon*** $CO(C_6H_4.CH_3)_2$ (*S. 232*). **4,4'-Bismethylamino-3,3'-Dimethylbenzophenon** $C_{17}H_{20}ON_2 = CO[C_6H_3(NH.CH_3)(CH_3)]_2$. *B.* Man erhitzt technisches Auramin G (Spl. zu Bd. IV, S. 1175) mit verdünnter Salzsäure (GNEHM, WRIGHT, *B.* **35**, 913). — Gelbgefärbte Nadeln aus Aceton. Schmelzpunkt: 80—81°. — $C_{17}H_{20}ON_2.2HCl$. Hellgelbe Prismen aus Alkohol.

S. 232, Z. 16 v. u. statt: „1998“ lies: „1988“.

4,4'-Bismethylamino-3,3'-Dimethylthiobenzophenon $C_{17}H_{20}N_2S = CS[C_6H_3(NH.CH_3)(CH_3)]_2$. *B.* Aus der Base des Auramins G (Spl. zu Bd. IV, S. 1175) und H_2S in warmer, alkoholischer Lösung (GNEHM, WRIGHT, *B.* **35**, 914). — Blaustichigrothe Krystalle. Schmelzp.: 176—177°. — $C_{17}H_{20}N_2S.2HCl$. — $C_{17}H_{20}N_2S.HCl$.

13) ***4,4'-Dimethylbenzophenon, Di-p-tolylketon*** $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3$ (*S. 233—234*). Rhombische Nadeln. Schmelzp.: 95° (LIMPRICHT, CLAUSS, *A.* **312**, 92). Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessiglösung p-Toluyl-p-Benzoësäure (Spl. Bd. II, S. 1006) neben 4,4-Benzophenondicarbonsäure(4,4') (Spl. Bd. II, S. 1148).

*3,3'-**Dinitroderivat, m-Dinitroditolylketon** $C_{15}H_{12}O_5N_2 = [CH_3.C_6H_3(NO_2)]_2CO$ (*S. 233. Z. 10 v. u.*). *B.* {.... (LANGE, ZUFALL, ...}; Höchster Farbw. D.R.P. 58360; *Frdl.* **III**, 78).

S. 234, Z. 4 v. o. statt: „2,7-Dimethylxanthon“ lies: „3,6-Dimethylxanthon“.

S. 234, Z. 5 v. o. muss die Formel lauten: [Strukturformel: CH_3 (6), O, CO, CH_3 (3); Ringpositionen 5, 6, 7, 8 und 4, 3, 2, 1].

14) ***p-Propionylbiphenyl*** $C_6H_5.C_6H_4.CO.CH_2.CH_3$. **Brompropionylbiphenyl** $C_{15}H_{13}OBr = C_6H_5.C_6H_4.CO.CHBr.CH_3$. *B.* Aus 9 g α-Brompropionylchlorid, 10 g Diphenyl und 10 g $AlCl_3$ (COLLET, *C. r.* **125**, 306). — Krystallpulver. Schmelzp.: 79—80°. Löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aceton. Giebt bei der Oxydation p-Diphenylcarbonsäure.

5. *Ketone $C_{16}H_{16}O$ (*S. 234—237*).

1) ***1,4-Diphenylbutanon(2)*** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$ (*S. 234*). {*B.* ..... Destillation .... Kalksalze der α-Toluylsäure und der Zimmtsäure (SPIEGEL, ...}; vgl. GOLDSCHMIEDT, KRCZMAŘ, *M.* **22**, 665). Durch Einwirkung von Natriumamalgam in Alkohol auf 1,4-Diphenylbuten(1)-on(3) (S. 185) (G., K.). — Das Oxim schmilzt bei 120° und löst sich in conc. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe (G., K.).

1,4-Diphenyl-3,4-Dibrombutanon(2) $C_{16}H_{14}OBr_2 = C_6H_5.CH_2.CO\,CHBr.CHBr.C_6H_5$. *B.* 1,4-Diphenylbuten(1)-on(3) (S. 185) wird in Chloroform gelöst und die berechnete Menge Brom in Chloroformlösung zugesetzt (G., K., *M.* **19**, 413). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 93°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroïn.

3,4-Dibrom-1-Phenyl-4-p-Methoxyphenylbutanon(2), Dibromid des Benzyl-p-Methoxystyrylketons $C_{17}H_{16}O_2Br_2 = C_6H_5.CH_2.CO.CHBr.CHBr.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus Benzyl-p-Methoxystyrylketon (S. 185) durch Brom (G., K., *M.* **22**, 756). — Schmelzp.: 116—117°.

Dibromid des Benzyl-m,p-Methylendioxystyrylketons $C_{17}H_{14}O_3Br_2 = C_6H_5.CH_2.CO.CHBr.CHBr.C_6H_3{:}O_2{:}CH_2$. *B.* Aus dem Methylenäther des Benzyl-m,p-Dioxystyrylketons (S. 186) durch Brom (G., K., *M.* **22**, 758). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 135°.

2) ****Methyldibenzylketon, 1,3-Diphenylbutanon(2)*** $C_6H_5.CH(CH_3).CO.CH_2.C_6H_5$ (*S. 234, Z. 26 v. o.*). *B.* Aus Dibenzylketon (S. 170) durch CH_3J und $CH_3.ONa$ (OPOLSKI, *C.* **1900** II, 476). — Angenehm riechendes Oel. D^{18}: 1,0357. Kp_{44}: 215°. n_D^{18}: 1,5548.

Oxim $C_{16}H_{17}ON$ = $C_6H_5.CH(CH_3).C(:NOH).CH_2.C_6H_5$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 136,5° (O., *C.* **1900** II, 476). Schwer löslich in heissem Wasser.

S. 234, Z. 18 v. u. statt: „324—336°" lies: „323—324°".

5) ***1-Benzoyl-2-Phenylpropan** $(CH_3)(C_6H_5)CH.CH_2.CO.C_6H_5$ (*S. 234*).. **2(?)-Isoamylsulfon-1-Benzoyl-2-Phenylpropan, Dypnonketomonoisoamylsulfon** $C_{21}H_{26}O_3S$ = $(CH_3)(C_6H_5)C(SO_2.C_5H_{11}).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Dypnon (S. 184) und Isoamylmercaptan durch Condensation mit HCl und Oxydation des erhaltenen Oeles mit $KMnO_4$ (Posner, *B.* **35**, 810). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

2-Phenylthio-1-Benzoyl-2-Phenylpropan $C_{22}H_{20}OS$ = $(CH_3)(C_6H_5)C(S.C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Dypnon (S. 184) und Phenylmercaptan durch Condensation mittels HCl allein oder in Verbindung mit Chlorzink (P., *B.* **35**, 811). — Dunkelgelbes, dickflüssiges Oel.

2-Phenylsulfon-1-Benzoyl-2-Phenylpropan $C_{22}H_{20}O_3S$ = $(CH_3)(C_6H_5)C(SO_2.C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus 2-Phenylthio-1-Benzoyl-2-Phenylpropan (s. o.) durch Oxydation mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 811). — Krystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 100°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

2-Benzylsulfon-1-Benzoyl-2-Phenylpropan $C_{23}H_{22}O_3S$ = $(CH_3)(C_6H_5)C(SO_2.C_7H_7).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Dypnon (S. 184) und Benzylmercapfan durch Condensation mit HCl oder Chlorzink und Oxydation des erhaltenen Gemisches mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 810). — Krystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 137—138°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

1,1,3(?)-Triäthylthio-1,3-Diphenylbutan, Dypnonsesquiäthylmercaptol $C_{22}H_{30}S_3$ = $(C_6H_5)(CH_3)C(S.C_2H_5).CH_2.C(S.C_2H_5)_2.C_6H_5$. *B.* Aus Dypnon (S. 184) und Aethylmercaptan durch Einwirkung von Chlorzink (P., *B.* **34**, 1405). — Oel. Oxydirt sich durch $KMnO_4$ zu dem entsprechenden Trisulfon (s. u.).

1,1,3(?)-Triäthylsulfon-1,3-Diphenylbutan $C_{22}H_{30}O_6S_3$ = $(C_6H_5)(CH_3)C(SO_2.C_2H_5).CH_2.C(SO_2.C_2H_5)_2.C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation des Dypnonsesquiäthylmercaptols (s. o.) mit $KMnO_4$ in CCl_4-Lösung (P., *B.* **34**, 1405). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 120° bis 120,5°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

12) ***4,4'-Dimethyldesoxybenzoïn, p-Desoxytoluoïn** $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_4.CH_3$ (*S. 235*). *B.* 10 g p-Chloracetotoluol werden mit 200 g Toluol und 20 g $AlCl_3$ $1^1/_2$ Stunden zum Sieden erhitzt (Collet, *Bl.* [3] **17**, 509). — Schmelzp.: 97—98°.

***4,4'-Dimethylbenzoïn** $C_{16}H_{16}O_2$ = $CH_3.C_6H_4.CO.CH(OH).C_6H_4.CH_3$ (*S. 235*). Trikline Säulen. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn (Salomon, *C.* **1900** I, 713).

15) ***p-Isopropylbenzophenon, p-Benzoylcumol** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH(CH_3)_2$ (*S. 236*). *B.* Aus Cumol und Benzoylchlorid in Ligroïn bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Klages, Allendorff, *B.* **31**, 1000). — Oel von schwachem Geruch. Kp_{20}: 203—204°. Kp_{760}: 334—336° (unter geringer Gelbfärbung). D^{18}_4: 1,0364.

16) ***2,4,5-Trimethylbenzophenon, Benzoylpseudocumol** $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_3$ (*S. 236*). *B.* Aus Pseudocumol und Benzoylchlorid in Ligroïn bei Gegenwart von $AlCl_3$ (K., A., *B.* **31**, 1001). — Kp_{23}: 211°. Kp_{760}: 328°. D^{18}_4: 1,0332.

2,4,5-Trimethylbenzophenonsulfonsäure(2') $C_{16}H_{16}O_4S$ = $(CH_3)_3C_6H_2.CO.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus o-Sulfobenzoësäureanhydrid und Pseudocumol mittels $AlCl_3$ (Krannich, *B.* **33**, 3491). — Nädelchen aus Chloroform. Schmelzp.: 169°. Sehr leicht löslich. — $NH_4.C_{16}H_{15}O_4S$. Nadelbüschel (aus wenig Wasser). Schmelzp.: 255—256°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na.C_{16}H_{15}O_4S + {}^3/_2 H_2O$. Prismen aus wenig Wasser. Wird oberhalb 100° wasserfrei. Schmilzt bei 274°. — $K.C_{16}H_{15}O_4S$. Nadeln. Schmelzpunkt: 286° (unter Zersetzung). — $Ba(C_{16}H_{15}O_4S)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 267° (unter Bräunung). Leicht löslich in heissem Wasser.

17) ***2,4,6-Trimethylbenzophenon, Phenylmesitylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_3$ (*S. 237*). Rhombische Säulen oder Tafeln (Meigen, *Z. Kr.* **31**, 219). Kp_{17}: 189° (Klages, Allendorff, *B.* **31**, 1001). Bei der Reduction mit Natrium + Alkohol entstehen Benzylmesitylen und Mesitylen (K., A.). Wird bei 190° von conc. Salzsäure zu 40%, von conc. Bromwasserstoffsäure zu 62% in Benzoësäure und Mesitylen gespalten (Weiler, *B.* **32**, 1908, 1911). Liefert beim Kochen mit Phosphorsäure Mesitylen (K., Lickroth, *B.* **32**, 1565).

2,4,6-Trimethylbenzophenonsulfonsäure(2') $C_{16}H_{16}O_4S$ = $(CH_3)_3C_6H_2.CO.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus o-Sulfobenzoësäureanhydrid und Mesitylen mittels $AlCl_3$ (Krannich, *B.* **33**, 3492). — Täfelchen mit $4H_2O$. Schmilzt im Krystallwasser bei 98°. Wird bei 100—110° wasserfrei und schmilzt dann bei 184°. — $NH_4.C_{16}H_{15}O_4S$. Blättchen. Schmelzpunkt: 272°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na.C_{16}H_{15}O_4S + H_2O$. Nadel-

büschel. Wird oberhalb 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 171°. — $K.C_{16}H_{15}O_4S$. Tafeln. Sintert bei 315°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ba(C_{16}H_{15}O_4S)_2 + 4H_2O$. Nadelbüschel. Wird oberhalb 100° wasserfrei. Sintert bei 248° und schmilzt bei 252°.

19) ***p-Tolubenzylacetophenon, 4-Methyl-Benzylacetophenon*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. **7,8-Dibromderivat, Dibromid des 4-Methyl-Benzalacetophenons** (vgl. S. 185) $C_{16}H_{14}OBr_2 = CH_3.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$. Nadeln aus CS_2. Schmelzpunkt: 159°. Leicht löslich (Hanzlik, Bianchi, *B.* **32**, 2283).

7,8-Dibrom-3-Nitroderivat $C_{16}H_{13}O_3NBr_2 = (NO_2)^3(CH_3)^4C_6H_3$ CHBr.CHBr.CO. C_6H_5. Krystalle aus CS_2. Schmelzp.: 171—172° (H., B., *B.* **32**, 2285).

20) ***Benzhydrylaceton, 7-Acetonyldiphenylmethan*** $(C_6H_5)_2CH.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von α-Acetyl-β,β-Diphenylpropionsäureäthylester (1 Mol.-Gew.) mit 2½ Mol.-Gew. Aetzkali in 2%iger alkoholischer Lösung (Henderson, Parker, *Soc.* **71**, 678). — Prismen. Schmelzp.: 47,5°. Kp: 315°. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol.

Oxim $C_{16}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH.CH_2.C(:N.OH).CH_3$. *B.* Aus Benzhydrylaceton und salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von viel Aetzkali (H., P., *Soc.* **71**, 678). — Krystalle. Schmelzp.: 86—87°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol.

Semicarbazon $C_{17}H_{19}ON_3 = (C_6H_5)_2CH.CH_2.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3$. *B.* Aus Benzhydrylaceton durch salzsaures Semicarbazid in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (H., P., *Soc.* **71**, 678). — Krystalle. Schmelzp.: 171°. Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich in heissem Alkohol.

21) ***α-Phenyl-Benzylaceton, 3,4-Diphenylbutanon(2)*** $C_6H_5.CH(CH_2.C_6H_5).CO.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf sein 4-Chlorderivat (s. u.), sowie auf 1,2-Diphenylbuten(1)-on(3) (S. 185) (Goldschmiedt, Krczmař, *M.* **22**, 661). — Oel. Kp: 311—312°. Erstarrt glasig in einer Kältemischung.

Oxim $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5.CH(CH_2.C_6H_5).C(:N.OH).CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf 3,4-Diphenylbutanon(2) (G., K., *M.* **22**, 661). — Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°.

Phenyl-Chlorbenzylaceton, 3,4-Diphenyl-4-Chlorbutanon(2) $C_{16}H_{15}OCl = C_6H_5.CH(CHCl.C_6H_5).CO.CH_3$. (Zur Constitution s. Goldschmiedt, Krzmař, *M.* **22**, 667.) *B.* Aus Phenylaceton und Benzaldehyd bei Gegenwart von trockenem HCl-Gas (G., Knöpfer, *M.* **18**, 444). — Schmelzp.: ca. 140° (unter Zersetzung). Spaltet beim Erhitzen HCl ab unter Bildung von 1,2-Diphenylbuten(1)-on(3) (S. 185). Durch Natriumamalgam in Alkohol entsteht 3,4-Diphenylbutanon(2) (G., K., *M.* **22**, 660). Gegen Alkali recht beständig. Bei der Destillation mit Kalk entsteht Stilben. Tauscht bei der Einwirkung von KCN Chlor gegen Cyan aus (G., K., *M.* **19**, 407). Giebt bei kurzem Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol die Verbindung $C_{32}H_{31}O_2NCl_2$ (s. u.), bei andauerndem Kochen das Oxim $C_{16}H_{15}ON$ (S. 185) des 1,2-Diphenylbuten(1)-ons(3) (G., K., *M.* **20**, 739).

Verbindung $C_{32}H_{31}O_2NCl_2 = C_6H_5.CH(CHCl.C_6H_5).CO.CH_3 + C_6H_5.CH(CHCl.C_6H_5).C(:N.OH).CH_3$? *B.* Beim kürzeren Kochen (ca. ½ Stunde) von Phenyl-Chlorbenzylaceton (s. o.) mit salzsaurem Hydroxylamin (G., K., *M.* **20**, 739). — Schmelzp.: 130°.

22) ***1²-Benzylpropiophenon, 1-Phenyl-2-Benzoylpropan*** $C_6H_5.CO.CH(CH_3).CH_2.C_6H_5$. **1-Phenyl 2-Benzoyl-1,2-Dibrompropan, Dibromid des Benzalpropiophenons** $C_{16}H_{14}OBr_2 = C_6H_5.CO.CBr(CH_3).CHBr.C_6H_5$. *B.* Aus α-Benzalpropiophenon (S. 185) und Brom in Chloroform (Abell, *Soc.* **79**, 931). — Oel.

6. *Ketone $C_{17}H_{18}O$ (*S. 237—238*).

1) ****s-Dibenzylaceton, 1,5-Diphenylpentanon(3)***

C_6H_5(1,2,3,4,5,6)—$\overset{7}{CH_2}.\overset{8}{CH_2}.CO.\overset{8'}{CH_2}.\overset{7'}{CH_2}$—$C_6H_5$(1′,2′,3′,4′,5′,6′) (*S. 237—238*). Neben Benzylaceton durch Verseifen der öligen Antheile der Benzylirungsproducte des Acetondicarbonsäureesters (Fichter, Schiess, *B.* **34**, 1999). — Krystallmasse. Schmelzp.: 8—10°. Kp: 352°. Verbindet sich nicht mit Bisulfit.

S. 237, Z. 19 v. u. statt: „18" lies: „187".

3,3′-Dichlor-7,8,7′,8′-Tetrabromderivat, Tetrabromid des 3,3′-Dichlordibenzalacetons $C_{17}H_{12}OCl_2Br_4 = C_6H_4Cl.CHBr.CHBr.CO.CHBr.CHBr.C_6H_4Cl$. *B.* Durch Bromiren von 3,3′-Dichlordibenzalaceton (S. 191) in $CHCl_3$-Lösung (Petrenko-Kritschenko, *J. pr.* [2] **60**, 156). — Schmelzp.: 186°. Löslich in $CHCl_3$, sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Tetrabromid des 4,4′-Dinitrodibenzalacetons $C_{17}H_{12}O_5N_2Br_4 = NO_2.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.CHBr.CHBr.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf in Essigsäure gelöstes 4,4′-Dinitrodibenzalaceton (S. 191) (P.-K., *B.* 31, 1512). — Weisse Krystalle aus Essigsäureanhydrid. Schmelzp.: 239°.

Tetrabromid des 2,2′-Dimethoxydibenzalacetons $C_{19}H_{18}O_3Br_4 = CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.CHBr.CHBr.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch Zufügen von Brom zur $CHCl_3$-Lösung des 2,2′-Dimethoxydibenzalacetons (S. 191) (P.-K., *B.* **31**, 1511; *J. pr.* [2] 60, 148). — Krystalle (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 197°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Alkohol.

1,5-Diphenyl-1-p-Tolylsulfon-4,5-Dibrompentanon(3) $C_{21}H_{22}O_3Br_2S = C_6H_5.CH(SO_2.C_7H_7).CH_2.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$. *B.* Aus 1,5-Diphenyl-5-p-Tolylsulfonpenten(1)-on(3) (S. 186) und Brom in Chloroform (Reimer, *Bryn Mawr Coll. Monogr.* **I**, Nr. 2, S. 25). — Weisse Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 204° (unter Gasentwickelung). Löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Aether und Eisessig.

1,5-Diphenyl-1,5-Diäthylsulfonpentanon(3) $C_{21}H_{26}O_5S_2 = C_6H_5.CH(SO_2.C_2H_5).CH_2.CO.CH_2.CH(SO_2.C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Aus dem Condensationsproduct von Dibenzalaceton (S. 190) mit Aethylmercaptan durch Oxydation mit $KMnO_4$ (Posner, *B.* **34**, 1401; **35**, 812). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—142°. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in heissem Alkohol.

Monobromderivat $C_{21}H_{25}O_5BrS_2$. *B.* Aus 1,5-Diphenyl-1,5-Diäthylsulfonpentanon(3) (s. o.) und Brom in Eisessiglösung (P., *B.* **34**, 1402; **35**, 812). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 173°.

1,5-Diphenyl-1,5-Diisoamylsulfonpentanon(3) $C_{27}H_{38}O_5S_2 = C_6H_5.CH(SO_2.C_5H_{11}).CH_2.CO.CH_2.CH(SO_2.C_5H_{11}).C_6H_5$. *B.* Aus 1,5-Diphenyl-1,3,3,5-Tetraisoamylthiopentan (s. u.) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in CCl_4-Lösung (P., *B*, **35**, 813). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 155°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Eisessig.

1,5-Diphenyl-1,5-Diphenylthio-Pentanon(3) $C_{29}H_{26}OS_2 = C_6H_5.CH(S.C_6H_5).CH_2.CO.CH_2.CH(S.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von Dibenzalaceton (S. 190) mit der doppelten Menge Thiophenol mittels HCl (P., *B.* **35**, 813). — Fast farblose Nadeln (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 139—140°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und Eisessig.

1,5-Diphenyl-1,5-Diphenylsulfonpentanon(3) $C_{29}H_{26}O_5S_2 = C_6H_5.CH(SO_2.C_6H_5).CH_2.CO.CH_2.CH(SO_2.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Aus 1,5-Diphenyl-1,5-Diphenylthio-Pentanon(3) (s. o.) durch Oxydation mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 814). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 166°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, sehr wenig in Wasser.

1,5-Diphenyl-1,5-Dibenzylsulfonpentanon(3) $C_{31}H_{30}O_5S_2 = C_6H_5.CH(SO_2.C_7H_7).CH_2.CO.CH_2.CH(SO_2.C_7H_7).C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von Dibenzalaceton (S. 190) mit Benzylmercaptan und Oxydation des resultirenden Oeles mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 812). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Eisessig.

1,5-Diphenyl-1,3,3,5-Tetraisoamylthio-Pentan (1,5-Diphenyl-1,5-Diisoamylthiopentanon(5)-Isoamylmercaptol) $C_{37}H_{60}S_4 = C_6H_5.CH(S.C_5H_{11}).CH_2.C(S.C_5H_{11})_2.CH_2.CH(S.C_5H_{11}).C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzalaceton (S. 190) und Isoamylmercaptan durch Condensation mit HCl (P., *B.* **35**, 813). — Dunkelgelbes Oel.

S. 238, Z. 10 v. o. statt: „531°" lies: „331°".

11) ***1-Phenyl-4-p-Tolylbutanon(2)*** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3$. **3,4-Dibromderivat** $C_{17}H_{16}OBr_2 = C_6H_5.CH_2.CO.CHBr.CHBr.C_6H_4.CH_3$. a) α-Modification. *B.* Aus 1-p-Tolyl-4-Phenylbuten(1)-on(3) (S. 186) durch Brom in Chloroform (Goldschmiedt, Krczmař, *M.* **22**, 752). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 106°.

b) β-Modification (stereoisomer mit der α-Modification). *B.* Durch Erwärmen der α-Verbindung in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade (G., K., *M.* **22**, 752). — Nadeln aus Aether-Alkohol. Schmelzp.: 89°.

12) ***Benzyl-Mesitylketon*** $(CH_3)_3C_6H_2.CO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Mesitylen (Spl. Bd. II, S. 19), Phenylessigsäurechlorid (Spl. Bd. II, S. 813) und $AlCl_3$ in Petroleumäther (Klages, Lickroth, *B.* **32**, 1564). — Nadeln (aus Ligroïn), die unterhalb 30° schmelzen. Kp_{21}: 204°. D^{18}_4: 1,046. Liefert beim Kochen mit Phosphorsäure Mesitylen.

13) ***γ-Aethyl-Dibenzylketon, 1,3-Diphenylpentanon(2)*** $C_6H_5.CH(C_2H_5).CO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzylketon (S. 170) durch C_2H_5J und $C_2H_5.O.Na$ (Opolski, *C.* **1900** II, 476). — Nadeln. Schmelzp.: 48°. Kp_{66}: 232°. D^{18}: 1,0115. n_D^{18}: 1,5448.

Oxim $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5.CH(C_2H_5).C(:N.OH).CH_2.C_6H_5$. Durchsichtige Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 106° (Francis, *Soc.* **75**, 868); 102,5° (O.).

14) ***Benzaleucarvon*** $C_{10}H_{12}O:CH.C_6H_5$. *B.* Entsteht neben einer Verbindung $C_{24}H_{24}O_2$ (s. u.) durch Condensation von Eucarvon (Spl. Bd. II, S. 462) und Benzaldehyd mittels Natriumäthylat in alkoholischer Lösung (WALLACH, LÖHR, *A.* **305**, 242). — Schwach gelb gefärbte Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112—113°.

Verbindung $C_{24}H_{24}O_2$. *B.* Bildet sich neben Benzaleucarvon (s. o.) bei der Condensation von Eucarvon und Benzaldehyd mittels Natriumäthylats in alkoholischer Lösung (W., L., *A.* **305**, 242). — Weisse Krystallblätter (aus Chloroform und Alkohol). Schmelzpunkt: 193—194°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

7. *Ketone $C_{18}H_{20}O$ (*S. 239*).

2) ***2,4,6,3′,5′-Pentamethylbenzophenon, Mesitoylmesitylen*** $(CH_3)_2C_6H_3.CO.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Mesitylensäurechlorid (Spl. Bd. II, S. 841) und Mesitylen (Spl. Bd. II, S. 19) in CS_2 mittels $AlCl_3$ (WEILER, *B.* **32**, 1910). Durch Chromylchlorid aus 2,4,6,3′,5′-Pentamethyldiphenylmethan (Spl. Bd. II, S. 117) (W., *B.* **33**, 344). — Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 84—85°. Leicht löslich in heissem Alkohol. Lösung in conc. Schwefelsäure citronengelb, nach Zusatz von Salpeter farblos. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure + Phosphor auf 160—180° tritt zu etwa 50% Spaltung in Mesitylen und Mesitylensäure (Spl. Bd. II, S. 841) ein, Pentamethyldiphenylmethan bildet sich nur in geringerer Menge; conc. Salzsäure spaltet bei 150—160° zu etwa 15%. Zinkstaub und wässerig-alkoholisches Kali liefern quantitativ das entsprechende Benzhydrol (Spl. Bd. II, S. 663).

3) ***3,5,3′,5′-Tetramethyldesoxybenzoïn*** $(CH_3)_2C_6H_3.CO.CH_2\,C_6H_3(CH_3)_2$. **3,5,3′,5′-Tetramethylbenzoïn** $C_{18}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3.CO.CH(OH).C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 1,3-Dimethylbenzaldehyd(5) (S. 42) durch Cyankalium in siedendem Alkohol (WEILER, *B.* **33**, 341). — Gelbliche Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Ligroïn. Siedend-alkoholisches Kali löst mit schmutzig rother Farbe, beim Erkalten fallen Nadeln vom Schmelzp.: 138° aus. Wird durch Jodwasserstoff und Phosphor zu s-Tetramethyldibenzyl reducirt.

8. *Ketone $C_{19}H_{22}O$ (*S. 239*).

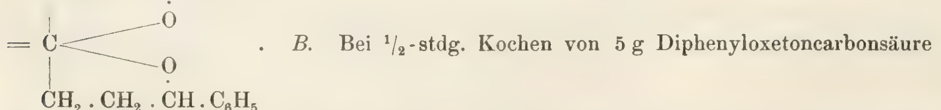
3) ****2,4-Dibenzylpentanon(3)*** $CO[CH(CH_3).CH_2.C_6H_5]_2$ (*S. 239*). **Tetrabromderivat, Tetrabromid des Dibenzaldiäthylketons** $C_{19}H_{18}OBr_4 = C_6H_5.CHBr.CBr(CH_3).CO.C(CH_3)Br.CHBr.C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzaldiäthylketon (S. 193) und Brom in $CHCl_3$-Lösung (VORLÄNDER, WILCKE, *B.* **31**, 1887). — Tafeln aus $CHCl_3$. Rhomboëderähnliche Krystalle aus Benzol + Methylalkohol. Schmilzt nach vorhergehender Zersetzung gegen 180° unter Gasentwickelung. Leicht löslich in $CHCl_3$, weniger in Aether.

***Symmetrisches Dimethyldiphenyltetrahydro-γ-pyron** $C_{19}H_{20}O_2 =$

$CH_3.CH.CO.CH.CH_3$
$C_6H_5.CH\,.\,O\,.\,CH.C_6H_5$ (*S. 239*). Bleibt beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure unverändert. Wird von HBr in Eisessiglösung bei längerer Einwirkung in 2,4-Dibenzalpentanon übergeführt (V., W., *B.* **31**, 1886).

S. 239, Z. 19 v. o. hinter: „1352" schalte ein: „, 1836".

4) ***1,7-Diphenylheptanon(4)*** $CO(CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5)_2$. **Diphenyloxeton** $C_{19}H_{20}O_2$



. *B.* Bei ½-stdg. Kochen von 5 g Diphenyloxetoncarbonsäure (Spl. Bd. II, S. 1146) mit 75 g Salzsäure von 25% (LESSER, *A.* **288**, 200). Beim Kochen von Diphenyldibutolacton (Spl. Bd. II, S. 1147) mit verdünnter Salzsäure (L., *A.* **288**, 195). — Oel. Siedet fast unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Ligroïn.

5) ***2,4,6-Triäthylbenzophenon*** $(C_2H_5)_3C_6H_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus symmetrischem Triäthylbenzol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in Petroleumäther (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1565). — Oel. Kp_{40}: 210—220°. Kp_{760}: 340°. $D^{20}{}_4$: 1,032. Beim Kochen mit Phosphorsäure entsteht Triäthylbenzol.

6) ***Benzalxyliton*** $C_{19}H_{22}O$. *B.* Aus Xyliton (Hptw. Bd. I, S. 1013) und Benzaldehyd durch $C_2H_5.ONa$ (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 230). — Kaum bewegliches Oel. Kp_{14}: 230—240°.

9a. Ketone $C_{21}H_{26}O$.

1) ***Phenyl-n-Oktylphenylketon*** $C_6H_5.CO.C_6H_4.C_8H_{17}$. *B.* Aus n-Oktylbenzol und Benzoylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LIPINSKI, *B.* **31**, 939). — Gelbbraunes Oel. Kp_{85}: 104—110°. Schwer löslich in Alkohol.

Oxim $C_{21}H_{27}ON = C_6H_5.C(:N.OH).C_6H_4.C_8H_{17}$. Blättchen. Schmelzp.: 106—107° (L., *B.* **31**, 939).

2) ***Cymophenon*** $(C_{10}H_{13})_2CO$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Cymylglyoxylsäure (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 942). — Flüssig. Kp_{10}: 220°.

H. *Ketone $C_nH_{2n-18}O$ (*S. 240—250*).

I. *Ketone $C_{13}H_8O$ (*S. 240—242*).

1) ****Fluorenon, Diphenylenketon*** $C_6H_4\langle^{CO}\rangle C_6H_4$ (*S. 240—242*). *Darst.* Durch Oxydation von Fluoren mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eisessig, welcher mit 10% Schwefelsäure versetzt ist (FANTO, *M.* **19**, 584). — Mit Acetylchlorid + Zn-Staub + Aether entstehen Dibiphenylenäthen, Tetraphenylenpinakondiacetat und Tetraphenylenpinakolin (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2154).

Acetalartige Verbindung von Fluorenketon mit Benzophenon $(C_6H_4)_2C\langle^{O.C(C_6H_5)_2}_{O.C(C_6H_5)_2}\rangle O$ *s. Tetraphenyldiphenylentrioxymethylen, Spl. Bd. II, S. 993.*

***Fluorenonoxim** $C_{13}H_9ON = C_{13}H_8:N.OH$ (*S. 240*). Lagert sich durch Erhitzen mit Chlorzink in Phenanthridon um (PICTET, GONSET, *C.* **1897** I, 413).

S. 240, Z. 15 v. u. statt: „Goldschmidt" lies: „Goldschmiedt".

***2-Nitrodiphenylenketon** $C_{13}H_7O_3N = C_6H_4\langle^{CO}\rangle C_6H_3.NO_2$ (*S. 241*). *B.* Durch Erwärmen von diazotirtem 2-Amino-5-Nitrobenzophenon (S. 148) in schwefelsaurer Lösung, neben etwas 5-Nitro-2-Oxybenzophenon (S. 153) (ULLMANN, MALLET, *B.* **31**, 1696). — *Darst.* Durch 1-stdg. Kochen von 30 g 2-Nitrofluoren mit 102 g Natriumdichromat in 300 ccm Eisessig (DIELS, *B.* **34**, 1764). — Schwefelgelbe Krystalle. Schmelzp.: 222—223° (corr.) (D.); 218,5° (corr.) (U., M.). Wird von Schwefelammonium zu 2-Aminofluorenon (s. u.), von Zinkstaub in Alkohol bei Gegenwart von $CaCl_2$ zu 2-Aminofluorenalkohol reducirt.

2-Aminofluorenon $C_{13}H_9ON = C_6H_4\langle^{CO}\rangle C_6H_3.NH_2$. *B.* Durch Suspendiren von 10 g 2-Nitrodiphenylenketon (s. o.) in 600 ccm absolutem Alkohol, Zufügen von 70 ccm conc., wässerigem Ammoniak, 1¼-stdg. Einleiten von H_2S in die schwach siedende Flüssigkeit, starkes Einengen der tiefrothen Flüssigkeit und Fällen mit Wasser (DIELS, *B.* **34**, 1764). — Tief violettrothe Prismen aus Alkohol. Sintert bei 156°. Schmilzt bei 163° (corr.) zu einer tiefrothen Flüssigkeit. Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroleumäther, ziemlich leicht in heissem Alkohol, Eisessig und Aether. Durch Schmelzen mit Kali entsteht eine 4-Aminobiphenyl-2- (oder -2')-Carbonsäure. — $C_{13}H_9ON.HCl$. Hellgelbe Prismen. Wird von Wasser zerlegt. Die salzsaure Lösung färbt den Fichtenspahn intensiv feuerroth.

2,7-Diaminofluorenonoxim $C_{13}H_{11}ON_3 = (NH_2)_2C_{12}H_6:C:N.OH$. *B.* Man reducirt α-Dinitrodiphenylenketon (Hptw. Bd. III, S. 241) und oximirt das Diaminoproduct (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 52596; *Frdl.* **II**, 453). — Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: B. A.- u. S.-F., D.R.P. 52596, 57394; *Frdl.* **II**, 453; **III**, 724.

***Oxydiphenylenketon** $C_{13}H_8O_2 = C_6H_4\langle^{CO}\rangle C_6H_3.OH$ (*S. 241—242*). b) ***1-Oxyfluorenon** (*S. 241, Z. 2 v. u. — S. 242, Z. 2 v. o.*). *B.* Durch Kochen von diazotirtem 2,2'-Diaminobenzophenon (S. 148) mit Wasser, neben Xanthon (S. 154) (HEYL, *B.* **31**, 3034). — *Darst.*: HEYL, *J. pr.* [2] **59**, 442. — Mit Wasserdämpfen flüchtig. — NH_4-Salz. Weisse Nadeln. — $Na.C_{13}H_7O_2$. Rothgelbe Blätter (aus Wasser). — Kaliumsalz. Goldgelbe Blätter oder Nadeln. — Ag-Salz. Rother Niederschlag.

Methyläther $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle^{CO}\rangle C_6H_3.O.CH_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 141,5° bis 142,5° (H., *B.* **31**, 3034).

Aethyläther $C_{15}H_{12}O_2 = C_{13}H_7O(O.C_2H_5)$. Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 99—100° (H., *B.* **31**, 3034).

Benzyläther $C_{20}H_{14}O_2 = C_{13}H_7O(O.CH_2.C_6H_5)$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 93° bis 94° (H., *B.* 31, 3034).

Acetat $C_{15}H_{10}O_3 = C_{13}H_7O(O.CO.CH_3)$. Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 130° bis 131° (H., *B.* 31, 3034).

Carbanilsäurederivat $C_{20}H_{13}O_3N = C_{13}H_7O(O.CO.NH.C_6H_5)$. Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 148—149° (H., *B.* **31**, 3034).

Benzoat $C_{20}H_{12}O_3 = C_{13}H_7O(O.CO.C_6H_5)$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 128—129° (H., *B.* **31**, 3034).

1-Oxydiphenylenketonoxim $C_{13}H_9O_2N = C_6H_4\overset{C:N.OH}{\frown}C_6H_3.OH$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 169—170° (H., *B.* **31**, 3034).

c) 2-Oxyfluorenon. *B.* Durch Kochen von diazotirtem 2-Aminofluorenon (S. 177) mit Wasser (Diels, *B.* **34**, 1767). — Alizarinrothe Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). Sintert bei ca. 200°, schmilzt bei 210—211° (corr.), sublimirt jedoch schon vor dem Schmelzen. Schwer löslich in siedendem Wasser, kaltem Alkohol und Aether, leicht in Alkalien, schwerer in Ammoniak mit weinrother Farbe.

2-Methoxyfluorenon $C_{14}H_{10}O_2 = C_{13}H_7O(O.CH_3)$. *B.* Aus 2-Oxyfluorenon durch Methylirung mittels Dimethylsulfat bei Gegenwart von Alkali (Werner, *A.* **322**, 168). Bei der Destillation von 2-Methoxyphenanthrenchinon (Spl. zu Bd. III, S. 442) mit Natronkalk (W.). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77—78°.

S. 242, Z. 23 v. o. statt: „$C_{23}H_6N_2O_5$“ lies: „$C_{13}H_6O_5N_2$“.

2. *Ketone $C_{14}H_{10}O$ (*S. 242—246*).

1) ****Anthron, Anthranol*** $C_6H_4<\substack{CH_2\\CO}>C_6H_4$ (*S. 242—246*). Ueber 9-Oxyanthracen $C_6H_4<\substack{CH\\C(OH)}>C_6H_4$ vgl. Spl. Bd. II, S. 541.

Dichloranthron $C_6H_4<\substack{CCl_2\\CO}>C_6H_4$ und **Dibromanthron** $C_6H_4<\substack{CBr_2\\CO}>C_6H_4$ *s. Anthrachinonchlorid und Anthrachinonbromid, Hptw. Bd. III, S. 408—409.*

*Oxanthranol, Oxyanthron $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4<\substack{CO\\CH(OH)}>C_6H_4$ (*S. 242—243*). Bei der Oxydation der alkalischen Lösung zu Anthrachinon (Hptw. Bd. III, S. 406) wird die Hälfte des verbrauchten Sauerstoffs in Alkalisuperoxyd umgewandelt (Manchot, *C.* **1900 I**, 132; *A.* **314**, 179).

Der Artikel *Acetat *(S. 243, Z. 6—8 v. o.) ist zu streichen; vgl. Diacetyloxanthranol, Hptw. Bd. III, S. 244.*

*S. 243, Z. 16 v. u. nach: „L.“ füge hinzu: „B. **13**, 1598“.*

*S. 245, Z. 10 v. o. nach: „(L.)“ füge hinzu: „B. **13**, 1599“.*

3,4,7-Trimethoxyanthron(9) $C_{17}H_{16}O_4$ = [Strukturformel: CH_3O, $O.CH_3$, $\cdot CH_2 \cdot$, $\cdot CO \cdot$, $O.CH_3$]
B. Durch Lösen von 4',5,6-Trimethoxydiphenylmethancarbonsäure(2) (Spl. Bd. II, S. 1142) in conc. Schwefelsäure (Bistrzycki, Yssel de Schepper, *B.* 31, 2799). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 169—170°. Leicht löslich in heissem Benzol, ziemlich leicht in heissem Alkohol und Eisessig. Wird von CrO_3 in Eisessig zum Flavopurpurintrimethyläther (Spl. zu Bd. III, S. 435) oxydirt.

S. 246, Z. 14 v. o. ist zu streichen.

4) ***3-Methylfluorenon*** $C_6H_4\overset{CO}{\frown}C_6H_3.CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von diazotirtem 2'-Amino-4-Methylbenzophenon (S. 162) in schwefelsaurer Lösung, neben etwas 2'-Oxy-4-Methylbenzophenon (Ullmann, Mallet, *B.* **31**, 1694). — Gelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 66,5° (corr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Flüchtig mit Wasserdampf.

3. *Ketone $C_{15}H_{12}O$ (*S. 246—249*).

1) ****Benzalacetophenon, Zimmtsäurephenylketon*** $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$ (*S. 246 bis 248*). Bezeichnung als ***Chalkon***: v. Kostanecki, Tambor, *B.* 32, 1923. Bezifferung: [Formel: Ring mit 3, 2, 4, 1, 5, 6 —CH:CH.CO— Ring mit 2', 3', 1', 4', 6', 5'] — Als Krystallisationsmittel eignet sich Alkohol (Pond, York, Moore, *Am. Soc.* **23**, 790). — Reduction mit Natriumamalgam liefert 1,3-Diphenylpropylalko-

hol (Spl. Bd. II, S. 662) und ein Condensationsproduct $C_{30}H_{28}O_2$; mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Benzylacetophenon (S. 166) (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 325). Vereinigt sich mit Ammoniak und primären Aminen, wobei 2 Mol. des ungesättigten Ketons je 1 Mol. NH_3, Nitrotoluidin(1,2,5), o,m,p-Nitranilin oder α-Naphtylamin addiren, während mit Anilin, p-Toluidin und β-Naphtylamin Verbindungen durch Addition von 1 Mol. Base und 1 Mol. Keton erhalten werden (die Verbindungen selbst vgl. S. 166—167) (TAMBOR, WILDI, *B.* **31**, 349). Mit NH_3O entstehen Diphenyldihydroisoxazol (s. u.) und zwei isomere Verbindungen $C_{15}H_{16}O_2N_2$ (s. u.). Lagert in Gegenwart von Diäthylamin 1 Mol. Acetessigester an (KNOEVENAGEL, *B.* **35**, 397). Condensirt sich in Gegenwart von Natriumäthylat mit Bernsteinsäureester zu γ-Phenyl-γ-Phenacylbrenzweinsäure (Spl. Bd. II, S. 1152) und einer isomeren Säure (STOBBE, *A.* **314**, 111). Condensirt sich mit Cyclopentanon (Spl. Bd. I, S. 515) in Gegenwart von Natronlauge zu 1-Phenacylobenzylcyclopentanon(2) (S. 234) (ST., *B.* **35**, 1445).

***Oxim** $C_{15}H_{13}ON$ (*S. 246*). Die Angaben im Hptw. Bd. III, S. 246, Z. 22—16 v. u., sind nach CLAUS, *J. pr.* [2] **54**, 407, zu streichen.

***Diphenyldihydroisoxazol** $C_{15}H_{13}ON = CH_2<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\C(C_6H_5):N\end{matrix}>O$ (*S. 246*). *B.* Entsteht neben zwei isomeren Verbindungen $C_{15}H_{16}O_2N_2$ (s. u.) aus 1 Mol.-Gew. Benzalacetophenon und 2 Mol.-Gew. NH_3O (CLAUS, *J. pr.* [2] **54**, 408). Man versetzt das stark alkalische Product mit Wasser, wobei sich nur Diphenyldihydroisoxazol ausscheidet. — Blättchen aus Alkohol. Bei der Oxydation mit CrO_3 + Eisessig entsteht α,γ-Diphenylisoxazol (S. 168).

Verbindungen $C_{15}H_{16}O_2N_2$ (Oxaminooxime?). a) α-Derivat. *B.* Entsteht neben dem β-Derivat (s. u.) und Diphenyldihydroisoxazol (s. o.) aus Benzalacetophenon und NH_3O (CL., *J. pr.* [2] **54**, 409). Man säuert das Filtrat von Diphenyldihydroisoxazol schwach an und behandelt den entstandenen Niederschlag mit heissem Benzol, wobei nur das α-Derivat gelöst wird. — Nädelchen oder Schüppchen aus Benzol. Schmelzp.: 150°. Löslich in Benzol und Alkalien. Liefert ein Acetylderivat. Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht Diphenylisoxazol (S. 168). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre Benzalacetophenon (?).

b) β-Derivat. Siehe das α-Derivat (CL.) — Krystallpulver aus Alkohol. Schmelzp.: 218°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Alkalien. Liefert ein Acetylderivat. Bei der Oxydation mit CrO_3 + Eisessig, wie auch beim Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht Diphenylisoxazol (S. 168).

4-Chlorbenzalacetophenon $C_{15}H_{11}OCl = ClC_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Aus p-Chlorbenzaldehyd und Acetophenon mit 10%iger Natronlauge in Alkohol (v. WALTHER, RÄTZE, *J. pr.* [2] **65**, 280). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 103—104°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert kein Phenylhydrazon.

Oxim $C_{15}H_{12}ONCl = ClC_6H_4.CH:CH.C(:NOH).C_6H_5$. Nadeln aus (verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 153° (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 281).

7-Brombenzalacetophenon $C_{15}H_{11}OBr = C_6H_5.CBr:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzalacetophenondibromid (S. 166) mit der äquimolekularen Menge Kaliumacetat (J. WISLICENUS, SCHMIDT, *A.* **308**, 226). — Gelbe Prismen (aus Petrolpentan). Schmelzp.: 43—44°. Kp_{12}: 232—234°. Geht bei 1/2-stdg. Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. NaOH in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade in die nichtsaure Form des Dibenzoylmethans, der kleine Mengen der sauren Form beigemengt sind, über (vgl. Hptw. Bd. III, S. 297 u. Spl. Bd. III, S. 224—225).

***Mononitroderivate des Benzalacetophenons** $C_{15}H_{11}O_3N$ (*S. 246*). b) 2-Nitrobenzalacetophenon $NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon und o-Nitrobenzaldehyd in Alkohol + 10%iger Natronlauge (SORGE, *B.* **35**, 1067). — Hellbraune Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 124°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grün-roth.

Semicarbazon $C_{16}H_{14}O_3N_4 = NO_2.C_6H_4.CH:CH.C(:N.NH.CO.NH_2).C_6H_5$. Mikroskopische, goldgelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 177,5° (S., *B.* **35**, 1067).

c) 3-Nitrobenzalacetophenon $NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon und m-Nitrobenzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (S., *B.* **35**, 1068). — Gelbe, mikroskopische Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 145—146°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, fast unlöslich in Aether und Ligroïn.

d) 4-Nitrobenzalacetophenon $NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$. Mikroskopische Täfelchen aus Benzol. Schmelzp.: 164°. Löslich in Chloroform, unlöslich in Aether und Ligroïn (S., *B.* **35**, 1068).

Semicarbazon $C_{16}H_{14}O_3N_4 = NO_2.C_6H_4.CH:CH.C(:N.NH.CO.NH_2).C_6H_5$. Schüppchen aus Alkohol. Schmelzp.: 178—179° (S., *B.* **35**, 1069).

3,3'-Dinitroderivat des Benzalacetophenons, m-Nitrobenzal-m-Nitroacetophenon $C_{15}H_{10}O_5N_2 = NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Zufügen einiger Tropfen Natronlauge zu einer alkoholischen Lösung von 10 g m-Nitroacetophenon und 9 g m-Nitrobenzaldehyd (RUPE, WASSERZUG, *B.* **34**, 3527). — Blassgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 210°. Löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Ligroïn.

S. 246, Z. 5 v. u. statt: „$C_{15}H_{13}N_2O$" *lies:* „$C_{15}H_{13}ON$".

3,3'-Diamino-Benzalacetophenon, m-Aminobenzal-m-Aminoacetophenon $C_{15}H_{14}ON_2 = NH_2.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduction von m-Nitrobenzal-m-Nitroacetophenon (s. o.) mit $SnCl_2$ + HCl (RUPE, WASSERZUG, *B.* **34**, 3528). — Gelbliches Pulver, das sich an der Luft rasch bräunt. Die Tetrazofarbstoffe aus der diazotirten Base sind substantiv. — Dichlorhydrat $C_{15}H_{14}ON_2.2HCl$. Prismatische Krystalle.

Diacetylderivat $C_{19}H_{18}O_3N_2 = C_{15}H_{12}ON_2(C_2H_3O)_2$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 150° (R., W.).

4-Dimethylamino-3'-Amino-Benzalacetophenon $C_{17}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduction von 4-Dimethylamino-3'-Nitro-Benzalacetophenon (s. u.) mit $SnCl_2$ + HCl unter Zusatz von etwas Alkohol (R., W., *B.* **34**, 3530). — $C_{17}H_{18}ON_2.2HCl$. Krystallinisches Pulver. Färbt sich an der Luft rasch braun. — $C_{17}H_{18}ON_2.H_2PtCl_6$. Braunrothe Oktaëder aus Wasser. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

4-Dimethylamino-3'-Nitro-Benzalacetophenon $C_{17}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von äquimolekularen Mengen p-Dimethylaminobenzaldehyd und m-Nitroacetophenon mit HCl-Gas und Zerlegen des sich innerhalb 24 Stunden abscheidenden Chlorhydrats mit Wasser (R., W., *B.* **34**, 3529). — Feuerrothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 165°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leichter in Eisessig und Benzol. Färbt Wolle und Seide goldgelb.

*Monooxyderivate des Benzalacetophenons (*S. 247, Z. 1 v. o. bis Z. 6 v. u.*).
***2-Oxy-Chalkon** $C_{15}H_{12}O_2 = HO.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$ (*S. 247, Z. 2 v. o.*). *Darst.* {.... (BABLICH, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 233}; vgl. auch: BORSCHE, *B.* **33**, 1327).

S. 247, Z. 13 v. o. statt: „$C_{22}H_{16}O_2$" *lies:* „$C_{22}H_{16}O_3$".

3-Aethoxy-Chalkon $C_{17}H_{16}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen auf 100° von 1 Mol.-Gew. 3-Oxybenzalacetophenon (Hptw. Bd. III, S. 247, Z. 15 v. o)) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. C_2H_5Br und 1 Mol.-Gew. KOH + Alkohol (v. KOSTANECKI, SCHNEIDER, *B.* **29**, 1891). Aus 3-Aethoxybenzaldehyd, Acetophenon und verdünnter Natronlauge (K., SCHN.). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 75°. Löslich in Vitriolöl mit orangegelber Farbe.

4-Methoxy-Chalkon $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Man löst 12 g Acetophenon und 13,6 g Anisaldehyd in 50 ccm Alkohol und versetzt mit 5 ccm einer 20%igen Lösung von Natriummethylat (POND, SHOFFSTALL, *Am. Soc.* **22**, 666; vgl. P., MAXWELL, NORMAN, *Am. Soc.* **21**, 966). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 77—78°. Leicht löslich in heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aether und Chloroform.

4-Aethoxy-Chalkon $C_{17}H_{16}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Analog 3-Aethoxy-Chalkon (s. o.) (v. KOSTANECKI, SCHNEIDER, *B.* **29**, 1892). — Schmelzp.: 63°. Wird durch Vitriolöl orangegelb gefärbt.

2'-Oxy-Chalkon, o-Oxyphenyl-Styrylketon $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.OH$. *B.* Eine Lösung von 2 g o-Oxyacetophenon und 2 g Benzaldehyd in 20 g Alkohol wird mit 4 g 50%iger Natronlauge versetzt (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 715). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 88—89°.

2'-Acetoxy-Chalkon $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.O.CO.CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2'-Oxy-Chalkon (s. o.) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (F., v. K., *B.* **31**, 1758). — Gelbliche Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 51—52°.

3'-Oxy-Chalkon $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.OH$. *B.* Aus m-Oxyacetophenon und Benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **32**, 1924). — Gelbliche Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 126°. Lösung in verdünnter Natronlauge gelb. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle roth und giebt eine gelblichrothe Lösung.

3'-Acetoxy-Chalkon $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.O.CO.CH_3$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 101° (v. K., T., *B.* **32**, 1925).

4'-Oxy-Chalkon, p-Oxyphenyl-Styrylketon** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.OH$. (*Im Hptw. Bd. III, S. 247, Z. 24 v. o. ist statt o-Oxyphenylstyrylketon* ***p-Oxyphenyl-Styrylketon *zu lesen*). *B.* Aus p-Oxyacetophenon und Benzaldehyd in alkoholisch-

alkalischer Lösung (v. Kostanecki, Tambor, *B.* **32**, 1924). — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. Lösung in verdünnter Natronlauge gelb. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle dunkelroth und giebt eine gelblich-rothe Lösung.

***Aethyläther, 4'-Aethoxy-Chalkon** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.O.C_2H_5$ (*S. 247, Z. 29 v. o.*). *B.* Durch Aethyliren von 4'-Oxy-Chalkon (s. o.) (v. K., T., *B.* **32**, 1924). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 74—75°.

4'-Acetoxy-Chalkon $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.O.CO.CH_3$. Hellgelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 90° (v. K., T., *B.* **32**, 1924).

7-Oxybenzalacetophenon $C_6H_5.C(OH):CH.CO.C_6H_5$ *siehe Dibenzoylmethan Hptw. Bd. III, S. 297 u. Spl. Bd. III, S. 224.*

Oximanhydrid $\underset{O\text{———}N}{C_6H_5.C:CH.C.C_6H_5}$ *siehe Diphenylisoxazol Hptw. Bd. III, S. 229 u. Spl. Bd. III, S. 168.*

7-Brom-4-Methoxy-Chalkon $C_{16}H_{13}O_2Br = CH_3O.C_6H_4.CBr:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Aus 4-Methoxybenzalacetophenondibromid (S. 167) mit 1 Mol.-Gew. Natriummethylat, neben 7-Brom-4,8-Dimethoxy-Benzylacetophenon (S. 168) (Pond, Schoffstall, *Am. Soc.* **22**, 671). — Platten. Schmelzp.: 94,5°. Löslich in Alkohol. Giebt mit Natriummethylat die Enolform des Anisoylacetophenons (S. 226).

5'-Brom-2'-Oxy-Chalkon $C_{15}H_{11}O_2Br = C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_3Br.OH$. *B.* Aus Bromoxyacetophenon und Benzaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge (Feuerstein, v. Kostanecki, *B.* **31**, 717). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 107—108°.

Acetat $C_{17}H_{13}O_3Br = C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_3Br.O.CO.CH_3$. *B.* Aus 5'-Brom-2'-Oxy-Chalkon (s. o.) durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (v. K., Ludwig, *B.* **31**, 2952). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 115—116°.

Dioxyderivate des Benzalacetophenons. **Methylen-3,4-dioxy-Chalkon, Piperonalacetophenon** $C_{16}H_{12}O_3 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von verdünnter Natronlauge in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Piperonal (S. 75) und 1 Mol.-Gew. Acetophenon (S. 90—91) in Alkohol (v. Kostanecki, Schneider, *B.* **29**, 1892). — Gelbe Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 122°. Löslich in Vitriolöl mit orangegelber Farbe.

3,4-Dioxy-3'-Nitro-Chalkon, 3,4-Dioxybenzal-m-Nitroacetophenon $C_{15}H_{11}O_5N = (HO)_2C_6H_3.CH:CH.CO.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Protokatechualdehyd (S. 72) und m-Nitroacetophenon (S. 94) mit HCl-Gas und Eingiessen der blutrothen Flüssigkeit in Eiswasser (Rupe, Wasserzug, *B.* **34**, 3530). — Gelbe Nadelbüschel (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 217°. Löslich in Alkohol und Aceton. Färbt auf Thonerdebeize orange, auf gechromter Wolle tief rothbraun.

Diäthyläther, 3,4-Diäthoxybenzal-m-Nitroacetophenon $C_{19}H_{19}O_5N = (C_2H_5O)_2 C_6H_3.CH:CH.CO.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen von 3,4-Dioxybenzal-m-Nitroacetophenon (s. o.) mit C_2H_5J in Natriumäthylatlösung (R., W., *B.* **34**, 3531). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 103°.

Diacetat $C_{19}H_{15}O_7N = (CH_3.CO.O)_2C_6H_3.CH:CH.CO.C_6H_4.NO_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 179°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Wasser (R., W., *B.* **34**, 3531).

2-Aethoxy-2'-Oxy-Chalkon $C_{17}H_{16}O_3 = HO.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus o-Oxyacetophenon (S. 103) und Salicylaldehyd-Aethyläther (Hptw. Bd. III, S. 67) in alkoholischer Natronlauge (Bednarski, v. Kostanecki, *B.* **32**, 320). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 61°. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle roth und giebt eine orange Lösung.

2-Aethoxy-2'-Acetoxy-Chalkon $C_{19}H_{18}O_4 = CH_3.CO.O.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Gelbliche Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 68° (B., v. K., *B.* **32**, 321).

4-Methoxy-2'-Oxy-Chalkon $C_{16}H_{14}O_3 = HO.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus o-Oxyacetophenon (S. 103) und Anisaldehyd (S. 59) in alkoholischem Kali (Herstein, v. Kostanecki, *B.* **32**, 318). — Hellorangefarbene Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 93—94°. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle roth und liefert eine orange Lösung.

4-Methoxy-2'-Acetoxy-Chalkon $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3.CO.O.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_4.O.CH_3$. Prismen. Schmelzp.: 84° (H., v. K., *B.* **32**, 319).

2'-Oxy-4'-Methoxy-Chalkon, Benzalpäonol $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3.O)(OH)C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Päonol (S. 106) und Benzaldehyd (Emilewicz, v. Kostanecki, *B.* **32**, 311). — Tief gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 105°. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle roth und giebt eine gelbe Lösung. In verdünnter, warmer Natronlauge mit gelber Farbe löslich. — Natriumsalz. Intensiv gelbe, in Alkohol schwer lösliche Nadeln.

2'-Oxy-4'-Aethoxy-Chalkon $C_{17}H_{16}O_3 = (C_2H_5.O)(OH)C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* 10 g Resacetophenonmonoäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135) und 5,9 g Benzaldehyd, in 100 g warmem Alkohol gelöst, werden mit 20 g 50%iger Natronlauge versetzt (E., v. K., *B.* **31**, 698). — Gelb gefärbte Nadeln. Schmelzp.: 104°. Wird durch kochende Natronlauge zerlegt. Mit conc. Schwefelsäure färben sich die Krystalle roth und die Lösung gelb.

2',4'-Diäthoxy-Chalkon $C_{19}H_{20}O_8 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Resacetophenondiäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135), Benzaldehyd und Natronlauge (KESSELKAUL, v. K., *B.* **29**, 1887). — Spiesse aus Alkohol. Schmelzp.: 92—93°.

2'-Acetoxy-4'-Methoxy-Chalkon $C_{18}H_{16}O_4 = (CH_3O)(CH_3.CO.O)C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_5$. Gelbliche, dicke Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 83—84° (E., v. K., *B.* **32**, 312).

2'-Acetoxy-4'-Aethoxy-Chalkon $C_{19}H_{18}O_4 = (C_2H_5.O)(C_2H_3O_2)C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_5$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 74—75° (E., v. K., *B.* **31**, 698).

2',5'-Diäthoxy-Chalkon $C_{19}H_{20}O_3 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Chinacetophenondiäthyläther (S. 108) und Benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von 50%iger Natronlauge (v. KOSTANECKI, LEVY, TAMBOR, *B.* **32**, 329). — Gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 50—51°. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle roth und giebt eine orange Lösung.

***α-Cumarylphenylketon** $C_6H_4{<}^{O}_{CH}{\geqslant}C.CO.C_6H_5$ (*S. 247, Z. 5 v. u.*) *u. sein* ***Bromderivat** (*S. 248, Z 1 v. o.*) *sind hier zu streichen. Vgl. α-Benzoylcumaron, Hptw. Bd. III, S. 733 u. Spl. dazu.*

Trioxyderivate des Benzalacetophenons. **Methylen-3,4-dioxy-2'-Oxy-Chalkon** $C_{16}H_{12}O_4 = HO.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_3:O_2:CH_2$. *B.* Aus o-Oxyacetophenon (S. 103) und Piperonal (S. 75) in alkoholischer Kalilauge (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **32**, 315). — Tief gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 137—138°. Unlöslich in Alkalien. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle dunkelroth und giebt eine kirschrothe Lösung.

Methylen-3,4-Dioxy-2'-Acetoxy-Chalkon $C_{18}H_{14}O_5 = CH_3.CO.O.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_3:O_2:CH_2$. Gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 95—96,5° (F., v. K., *B.* **32**, 316).

2,4'-Diäthoxy-2'-Oxy-Chalkon $C_{19}H_{20}O_4 = (C_2H_5O)(HO)C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_4(O.C_2H_5)$. *B.* AusSalicylaldehyd-Aethyläther (Hptw. Bd. III, S. 67) und Resacetophenonmonoäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135) (v. KOSTANECKI, v. SALIS, *B.* **32**, 1031). — Rothstichig gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 125°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle roth und giebt eine orangefarbene Lösung. — Natriumsalz. Intensiv gelbe, schwer lösliche Nadeln.

2,4'-Diäthoxy-2'-Acetoxy-Chalkon $C_{21}H_{22}O_5 = (C_2H_5O)(CH_3.CO.O)C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_4(O.C_2H_5)$. Gelbliche Spiesse aus Alkohol. Schmelzp.: 78—79° (v. K., v. S., *B.* **32**, 1031).

2-Oxy-3',4'-Methylendioxy-Chalkon $C_{16}H_{12}O_4 = CH_2:O:C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Durch 24-stdg. Stehenlassen einer Lösung von 1,5 g Acetopiperon (S. 108) und 1,3 g Salicylaldehyd (S. 49) in 15 g Alkohol mit 1,2 g 50%iger Natronlauge und Zerlegen des abgeschiedenen Natriumsalzes mit Salzsäure (FEUERSTEIN, HEIMANN, *B.* **34**, 1472). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 162—163°. Lösung in conc. Schwefelsäure orangeroth.

3,4'-Diäthoxy-2'-Oxy-Chalkon $C_{19}H_{20}O_4 = (C_2H_5O)(HO)C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_4(O.C_2H_5)$. *B.* Aus Resacetophenonmonoäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135) und m-Aethoxybenzaldehyd (S. 58) in alkoholischer Natriumäthylatlösung (v. HARPE, v. KOSTANECKI, *B.* **33**, 322). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 85°.

3,4'-Diäthoxy-2'-Acetoxy-Chalkon $C_{21}H_{22}O_5 = (C_2H_5.O)(CH_3.CO.O)C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_4(O.C_2H_5)$. Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 68° (v. H., v. K., *B.* **33**, 323).

4,4'-Dimethoxy-2'-Oxy-Chalkon, Anisalpäonol $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3O)(OH)C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_4(O.CH_3)$. *B.* Aus Anisaldehyd (S. 59) und Päonol (S. 106) (v. KOSTANECKI, OSIUS, *B.* **32**, 322). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 113—114°. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle roth und liefert eine hellorange Lösung. Natronlauge fällt aus der alkoholischen Lösung ein in Wasser sehr wenig lösliches, intensiv gelbes Natriumsalz.

4-Methoxy-2'-Oxy-4'-Aethoxy-Chalkon $C_{18}H_{18}O_4 = (C_2H_5O)(HO)C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_4(O.CH_3)$. *B.* Aus Anisaldehyd (S. 59) und Resacetophenonmonoäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135) (v. K., O., *B.* **32**, 323). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 110° bis 111°. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle roth und erzeugt eine hellorangefarbene Lösung.

4,4'-Dimethoxy-2'-Acetoxy-Chalkon $C_{19}H_{18}O_5 = (CH_3O)(CH_3.CO.O)C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_4(O.CH_3)$. Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 103—104° (v. K., O., *B.* **32**, 322).

4-Methoxy-2'-Acetoxy-4'-Aethoxy-Chalkon $C_{20}H_{20}O_5 = (C_2H_5O)(CH_3.CO.O).C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_4(O.CH_3)$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 75° (v. K., O., *B.* **32**, 323).

4-Methoxy-2',5'-Diäthoxy-Chalkon $C_{20}H_{22}O_4 = (C_2H_5.O)_2C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus Chinacetophenondiäthyläther (S. 108) und Anisaldehyd (S. 59) in alkalischer Lösung (v. KOSTANECKI, ODERFELD, *B.* **32**, 1927 Anm.). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 76,5—77,5°. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle dunkelroth und giebt eine gelblich rothe Lösung.

2'-Oxy-4',6'-Dimethoxy-Chalkon $C_{17}H_{16}O_4 = (HO)(CH_3O)_2C_6H_2.CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Acetophloroglucin-4,6-Dimethyläther (S. 110) und Benzaldehyd in alkoholischer Natronlauge (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **32**, 2263). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 91—92°. Sehr wenig löslich in wässerigen Alkalien.

2'-Oxy-4',6'-Diäthoxy-Chalkon $C_{19}H_{20}O_4 = (HO)(C_2H_5O)_2C_6H_2.CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Acetophloroglucin-4,6-Diäthyläther (S. 110) und Benzaldehyd in alkoholischer Natronlauge (v. K., T., *B.* **32**, 2265). — Tief gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 118—119°.

2'-Acetoxy-4',6'-Dimethoxy-Chalkon $C_{19}H_{18}O_5 = (CH_3.CO.O)(CH_3O)_2C_6H_2.CO.CH:CH.C_6H_5$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 129—130° (v. K., T., *B.* **32**, 2263).

2'-Acetoxy-4',6'-Diäthoxy-Chalkon $C_{21}H_{22}O_5 = (CH_3.CO.O)(C_2H_5O)_2C_6H_2.CO.CH:CH.C_6H_5$. Gelbliche Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 25° (v. K., T., *B.* **32**, 2266).

Tetraoxyderivate des Benzalacetophenons. **3,4-Dimethoxy-2'-Oxy-4'-Aethoxy-Chalkon** $C_{19}H_{20}O_5 = (C_2H_5O)(HO)C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_3(O.CH_3)_2$. *B.* Aus Resacetophenonmonoäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135) und Vanillinmethyläther (S. 74) in alkoholischer Natronlauge (v. KOSTANECKI, RÓZYCKI, *B.* **32**, 2257). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 124—125°. — **Natriumsalz.** Gelbe Nadeln.

3-Methoxy-4,4'-Diäthoxy-2'-Oxy-Chalkon $C_{20}H_{22}O_5 = (C_2H_5O)(HO)C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_3(O.CH_3)(O.C_2H_5)$. *B.* Aus Resacetophenonmonoäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135) und Vanillinäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 101) mittels alkoholischer Natronlauge (v. K., R., *B.* **32**, 2259). — Tief gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 121—122°.

Methylen-3,4-dioxy-2'-Oxy-4'-Methoxy-Chalkon, Piperonalpäonol $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3O)(HO)C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_3:O_2:CH_2$. Gelbe Nadeln (aus viel Alkohol). Schmelzpunkt: 148,5°. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle roth und giebt eine gelbrothe Lösung. Aus der alkoholischen Lösung fällt Natronlauge ein intensiv gelbes, unlösliches Natriumsalz (EMILEWICZ, v. K., *B.* **32**, 313).

Methylen-3,4-dioxy-2'-Oxy-4'-Aethoxy-Chalkon $C_{18}H_{16}O_5 = (C_2H_5.O)(OH)C_6H_3CO.CH:CH.C_6H_3:O_2:CH_2$. *B.* Aus Resacetophenonmonoäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135) und Piperonal (S. 75) in Alkohol mittels 50%iger Natronlauge (E., v. K., *B.* **31**, 704). — Blättchen. Schmelzp.: 160°. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure roth.

3,4-Dimethoxy-2'-Acetoxy-4'-Aethoxy-Chalkon $C_{21}H_{22}O_6 = (C_2H_5O)(CH_3.CO.O).C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_3(O.CH_3)_2$. Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 106° (v. K., RÓZYCKI, *B.* **32**, 2258).

3-Methoxy-4,4'-Diäthoxy-2'-Acetoxy-Chalkon $C_{22}H_{24}O_6 = (C_2H_5O)(CH_3.CO.O).C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_3(O.CH_3)(O.C_2H_5)$. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 103° bis 104° (v. K., R., *B.* **32**, 2259).

Methylen-3,4-dioxy-2'-Acetoxy-4'-Methoxy-Chalkon $C_{19}H_{16}O_6 = (CH_3O)(CH_3.CO.O)C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_3:O:CH_2$. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 158° bis 159° (E., v. K., *B.* **32**, 313).

Methylen-3,4-dioxy-2'-Acetoxy-4'-Aethoxy-Chalkon $C_{20}H_{18}H_6 = (C_2H_5O)(CH_3.CO.O)C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_3:O_2:CH_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100—101° (E., v. K., *B.* **31**, 704).

Verbindungen** $C_{15}H_{10}O_4$ (*S. 248*). b) *Das im Hptw. Bd. III, S. 248, Z. 14—27* ***v. o. *behandelte **m-Dioxy-β-Phenylcumarin** gehört nicht hierher. Die Artikel sind hier zu streichen; vgl. dagegen Spl. Bd. II, S. 1144—1145.*

c) *Die im Hptw. Bd. III, S. 248, Z. 28—44 v. o. als Dioxyflavon aufgeführte Verbindung ist als **Benzalanhydroglykogallol*** $(HO)_2C_6H_2<{}^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_5 + H_2O$ *erkannt worden* (vgl. KESSELKAUL, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 1888). *B.* {. . . . (FRIEDLÄNDER, *Rüdt*, *B.* **29**, 879;} CASSELLA & Co., D.R.P. 89602; *Frdl.* **IV**, 362). — Schmelzp.: 221°. Löslich in Vitriolöl mit orangegelber Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch conc.

Salzsäure intensiv roth gefärbt. — $Ba(C_{15}H_9O_4)_2$. Dunkelviolette Nadeln (F., Löwy, *B.* **29**, 2432).

Derivate des Benzalanhydroglykogallols s. *Spl. zu Bd. III, S. 733.*

Pentaoxyderivate des Benzalacetophenons. **Methylen-3,4-dioxy-2'-Oxy-4',6'-Dimethoxy-Chalkon** $C_{18}H_{16}O_6$ = $(HO)(CH_3O)_2C_6H_2.CO.CH:CH.C_6H_3:O_2:CH_2$. *B.* Aus Acetophloroglucin-4,6-Dimethyläther (S. 110) und Piperonal (S. 75) in alkoholischer Natronlauge (v. Kostanecki, Tambor, *B.* **32**, 2267). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 162° bis 163°. Schwer löslich in Alkohol.

Methylen-3,4-dioxy-2'-Acetoxy-4',6'-Dimethoxy-Chalkon $C_{20}H_{18}O_7$ = $(CH_3.CO.O)(CH_3O)_2C_6H_2.CO.CH:CH.C_6H_3:O_2:CH_2$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120—121° (v. K., T., *B.* **32**, 2267).

Methylen-3,4-dioxy-2'-Acetoxy-4',6'-Dimethoxy-Dibromchalkon $C_{20}H_{16}O_7Br_2$ = $(CH_3.CO.O)(CH_3O)_2C_6HBr.CO.CBr:CH.C_6H_3:O_2:CH_2$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Methylen-3,4-dioxy-2'-Acetoxy-4',6'-Dimethoxy-Chalkon (s. o.) in $CHCl_3$ (v. K., T., *B.* **32**, 2267). — Täfelchen aus $CHCl_3$-Alkohol. Schmelzp.: 168° (unter Gasentwickelung).

*S. 248, Z. 17 v. u. statt: „**Phenolhydrindon**" lies: „**Phenylhydrindon**".*

4. *Ketone $C_{16}H_{14}O$ (*S. 249*).

*S. 249, Z. 8 v. o. statt: „B. **2**" lies: „B. **28**".*

2) ***Dypnon, 7-Methyl-Benzalacetophenon*** $CH_3.C(C_6H_5):CH.CO.C_6H_5$ (*S. 249*). *B.* Durch Destillation von Dypnopinakon (Spl. Bd. II, S. 677) unter 20 mm Druck (Delacre, *C.* **1900** II, 256). — Bei der Zersetzung durch Destillation entsteht Aethylbenzol (Spl. Bd. II, S. 18) und Allylbenzol (vgl. Spl. Bd. II, S. 87) (Ameye, *C.* **1899** II, 96; vgl. D.). Durch alkoholisches Kali entsteht zunächst Dypnopinakon, dann α-Isodypnopinakolin (Spl. Bd. II, S. 667), welches endlich in Benzoësäure und einen Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{22}$ (Spl. Bd. II, S. 131) gespalten wird (Gesché, *C.* **1900** II, 256). Verdünntes alkoholisches Kali hydrolysirt zu Acetophenon (S. 90—91). Wird durch Zinkäthyl zunächst in Dypnopinakolin und dann in Dypnopinalkolen (Spl. Bd. II, S. 135) verwandelt. Erhitzen mit Cyankalium auf 160° liefert zuerst Dypnopinakon, dann aber α-Dypnopinakolin (Hptw. Bd. II, S. 1107) (D.).

3) ***p-Tolyl-Styrylketon, 4'-Methyl-Benzalacetophenon*** $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$ (*S. 249*). *B.* Aus 10,6 g Benzaldehyd und 13,4 g Methyl-p-Tolylketon (S. 116), gelöst in 100 g Alkohol und 10 g Natronlauge von 10% (v. Kostanecki, Rossbach, *B.* **29**, 2246; vgl. Sorge, *B.* **35**, 1070). — Rhombische (Schwarzmann, *C.* **1897** I, 407) Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 77°. Kp: 355° (i. D.) (v. K., R.). Schmelzp.: 59—60° (So.). Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol.

Nitro-4'-Methyl-Benzalacetophenon $C_{16}H_{13}O_3N$ = $NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$. a) 2-Nitroderivat. *B.* Aus o-Nitrobenzaldehyd (S. 9) und Methyl-p-Tolylketon (S. 116) in Alkohol bei Gegenwart von etwas Natronlauge (Sorge, *B.* **35**, 1071). — Mikroskopische, rechteckige Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 106—107°.

Semicarbazon $C_{17}H_{16}O_3N_4$ = $NO_2.C_6H_4.CH:CH.C(:N.NH.CO.NH_2).C_6H_4.CH_3$. Mikroskopische, gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 111° (S., *B.* **35**, 1072).

b) 3-Nitroderivat. Gelbe Nädelchen (aus Alkohol und CS_2). Schmelzp.: 137° (S., *B.* **35**, 1072). Löslich in Alkoholen, Aether, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn.

Semicarbazon $C_{17}H_{16}O_3N_4$ = $NO_2.C_6H_4.CH:CH.C(:N.NH.CO.NH_2).C_6H_4.CH_3$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 140° (S., *B.* **35**, 1072).

c) 4-Nitroderivat. Mikroskopische, gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 161°. Löslich in Aether, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn (S., *B.* **35**, 1073).

Semicarbazon $C_{17}H_{16}O_3N_4$ = $NO_2.C_6H_4.CH:CH.C(:N.NH.CO.NH_2).C_6H_4.CH_3$. Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 200° (S., *B.* **35**, 1073).

5-Brom-2-oxy-4'-Methyl-Benzalacetophenon $C_{16}H_{13}O_2Br$ = $BrC_6H_3(OH).CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus 5-Bromsalicylaldehyd (S. 51) und Methyl-p-Tolylketon (S. 116) (Ludwig, Feuerstein, v. Kostanecki, *B.* **31**, 714 Anm.). — Nadeln. Schmelzp.: 196° unter Gasentwickelung.

Acetat $C_{18}H_{15}O_3Br$ = $CH_3.CO.O.C_6H_3Br.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$. Weisse Tafeln. Schmelzp.: 153° (L., F., v. K., *B.* **31**, 714 Anm.).

Methylenäther des 3,4-Dioxy-4'-Methyl-Benzalacetophenons $C_{17}H_{14}O_3$ = $CH_2:O_2:C_6H_3.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Methyl-p-Tolylketon (S. 116) und Piperonal (S. 75) in alkoholisch-alkalischer Lösung (Sorge, *B.* **35**, 1070). — Gelbe Kryställchen aus Alkohol.

Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether. Lösung in conc. Schwefelsäure blutroth.

5) ***3-Methyl-Benzalacetophenon*** $(CH_3)C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$. 3-Methyl-6-Oxy-Benzalacetophenon $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3.C_6H_3(OH).CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von p-Homosalicylaldehyd (S. 63) mit Acetophenon (S. 90—91) (Feuerstein, v. Kostanecki, *B.* **31**, 713 Anm.). — Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 146° (unter Gasentwickelung). Löslich in conc. Schwefelsäure mit orangerother Farbe.

Acetat $C_{18}H_{16}O_3 = CH_3\text{-}C_6H_3(O.C_2H_3O).CH:CH.CO.C_6H_5$. Prismen (F., v. K., *B.* **31**, 713 Anm.).

6) ***4-Methyl-Benzalacetophenon*** $(CH_3)C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Zufügen 10%iger Natronlauge zur alkoholischen Lösung von p-Toluylaldehyd und Acetophenon (Hanzlik, Bianchi, *B.* **32**, 2283). — Hellgelbe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 96,5°. Leicht löslich.

Oxim $C_{16}H_{15}ON = CH_3.C_6H_4.CH:CH.C(:N.OH).C_6H_5$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 91° (H., B., *B.* **32**, 2284).

3-Nitro-4-Methyl-Benzalacetophenon $C_{16}H_{13}O_3N = (NO_2)(CH_3)C_6H_3.CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Zufügen 10%iger Natronlauge zur alkoholischen Lösung von 2-Nitro-p-Toluylaldehyd und Acetophenon (Hanzlik, Bianchi, *B.* **32**, 2285). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 142—143°. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle roth und giebt eine orange Lösung.

Oxim $C_{16}H_{14}O_3N_2 = (NO_2)(CH_3)C_6H_3.CH:CH.C(:N.OH).C_6H_5$. Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 71—72° (H., B., *B.* **32**, 2285).

7) ***α-Benzalpropiophenon, 8-Methyl-Benzalacetophenon*** $C_6H_5.CO.C(CH_3):CH.C_6H_5$. *B.* Aus Aethylphenylketon und Benzaldehyd bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge, Natriumäthylat oder Natriummethylat (Abell, *Soc.* **79**, 929). — Gelbes Oel. Kp_{23}: 210—213°.

8) ***Diphenylmethylen-Aceton*** $(C_6H_5)_2C:CH.CO.CH_3$. *B.* Durch Destilliren von β,β-Diphenyl-α-Acetacrylsäure im Vacuum (Klages, Fanto, *B.* **32**, 1435). — Krystalle. Schmelzp.: 33°. Kp_{13}: 190°. $D^{16}{}_4$: 1,08.

Oxim $C_{16}H_{15}ON = (C_6H_5)_2C:CH.C(:N.OH).CH_3$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 88° (K., F., *B.* **32**, 1436).

9) ***Unsymm. Phenyl-Benzalaceton, 1,2-Diphenylbuten(1)-on(3)*** $C_6H_5.C(:CH.C_6H_5).CO.CH_3$ (Constitution vgl.: Goldschmiedt, Krczmař, *M.* **22**, 667). *B.* Durch Erhitzen des 3,4-Diphenyl-4-Chlorbutanons(2) (S. 174) (G., Knöpfer, *M.* **18**, 443). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 53—54°. Unzersetzt destillirbar. Löst sich in conc. Schwefelsäure intensiv smaragdgrün. Entfärbt $KMnO_4$. Addirt nicht Brom. Beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien (G., Kn., *M.* **19**, 411). Durch Natriumamalgam in Alkohol entsteht 3,4-Diphenylbutanon(2) (S. 174) (G., Kr., *M.* **22**, 662).

Oxim $C_{16}H_{15}ON$. Nadeln. Schmelzp.: 153° (G., Kn., *M.* **19**, 409; **20**, 739).

Acetat des Oxims $C_{18}H_{17}O_2N = C_{16}H_{14}(:N.O.CO.CH_3)$. Schmelzp.: 92° (G., Kn.).

10) ***Symm. Phenyl-Benzalaceton, 1,4-Diphenylbuten(1)-on(3), Benzyl-Styrylketon*** $C_6H_5.CH_2.CO.CH:CH.C_6H_5$ (Constitution vgl.: Goldschmiedt, Krczmař, *M.* **22**, 667). *B.* Aus Phenylaceton und Benzaldehyd bei Gegenwart von Alkali (G., Knöpfer, *M.* **18**, 438). — Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Alkohol-Aether und Benzol. Unzersetzt destillirbar. Löst sich in conc. Schwefelsäure intensiv citronengelb. Beim Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure wird Benzaldehyd abgespalten. Giebt in Chloroformlösung 1,4-Diphenyl-3,4-Dibrombutanon(2) (S. 172) (G., Kn., *M.* **19**, 413).

Oxim $C_{16}H_{15}ON$ (Isoxazolderivat?). Schmelzp.: 102—103°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Alkalien und Säuren (G., Kn., *M.* **18**, 439).

1-p-Methoxyphenyl-4-Phenylbuten(1)-on(3), Benzyl-p-Methoxystyrylketon $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5.CH_2.CO.CH:CH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus Phenylaceton (S. 115) und Anisaldehyd (S. 59) durch KOH (Goldschmiedt, Krczmař, *M.* **22**, 755). — Blätter aus Aether. Schmelzp.: 98—100°.

Hydroxylaminderivat $C_{17}H_{17}O_2N$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 97—98° (G., Kr., *M.* **22**, 757).

Monobromderivat des Benzyl-p-Methoxystyrylketons $C_{17}H_{15}O_2Br = C_6H_5.CH_2.CO.C_2HBr.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus dem Dibromid des p-Methoxystyryl-Benzylketons (S. 172) durch Kochen mit Alkohol (G., Kr., *M.* **22**, 756). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 85°.

Methylenäther des Benzyl-m-p-Dioxystyrylketons $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5.CH_2.CO.CH:CH.C_6H_3:O_2:CH_2$. *B.* Aus Phenylaceton (S. 115) und Piperonal (S. 75) durch KOH (G., Kr., *M.* **22**, 758). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 100—102°.

Hydroxylaminderivat $C_{17}H_{15}O_3N$. Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Schmelzp.: 137° (G., Kr., *M.* **22**, 759).

11) ***Aethylanthron*** $C_6H_4<\frac{CH(C_2H_5)}{CO}>C_6H_4$. Aethyloxanthranol $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_4<\frac{C(C_2H_5)(OH)}{CO}>C_6H_4$ *und Derivate s. Hptw. Bd. III, S. 243, Z. 18—9 v. u., S. 243, Z. 5 v. u. bis S. 244, Z. 2 v. o., sowie S. 245, Z. 8—10 v. o.*

5. *Ketone $C_{17}H_{16}O$ (*S. 249—250*).

4) ***s-Benzylbenzalaceton, 1,5-Diphenylpenten(1)-on(3)*** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$. 5-Anilinoderivat, Dibenzalacetonanilin $C_{23}H_{21}ON = C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2.CH(NH.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Anilin und Dibenzalaceton (S. 190) in der Kälte (Bertini, *G.* **29** II, 24). — Gelbe Nadeln (aus siedendem Benzol). Schmelzp.: 129—130°. Fast unlöslich in kaltem Benzol. Liefert schon beim kurzen Erwärmen mit verdünnter Salzsäure reichlich Benzaldehyd.

Oxim des 5-Hydroxylaminoderivats *s.* Dibenzalaceton-Oxaminooxim *und Derivate, S. 190—191.*

1,5-Bismethylen-m-p-dioxyphenyl-Penten(1)-on(3) $CH_2:O_2:C_6H_3.CH:CH.CO.CH_2.CH_2.C_6H_3:O_2:CH_2$. Oxim des 5-Hydroxylaminoderivats *s.* Oxaminooxim des Dipiperonalacetons, *S. 192.*

1,5-Diphenyl-5-p-Tolylsulfonpenten(1)-on(3) $C_{24}H_{22}O_3S = C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2.CH(SO_2.C_7H_7).C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzalaceton (S. 190) und p-Toluolsulfinsäure (Spl. Bd. II, S. 67) (Reimer, *Bryn Mawr Coll. Monogr.* **I**, Nr. 2, S. 23). — Weisse Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Heisse conc. Salzsäure zersetzt in Benzalaceton (S. 130) und p-Toluoldisulfoxyd (Spl. Bd. II, S. 487). $KMnO_4$ in Eisessig oxydirt zu β-p-Tolylsulfonhydrozimmtsäure. Vereinigt sich nicht mehr mit p-Toluolsulfinsäure.

5) ***1-p-Tolyl-4-Phenylbuten(1)-on(3)*** $C_6H_5.CH_2.CO.CH:CH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Phenylaceton (S. 115) und p-Toluylsäurealdehyd (S. 40) durch KOH (Goldschmiedt, Krczmař, *M.* **22**, 750). — Körnchen aus Alkohol. Prismen aus Chloroform. Schmelzp.: 115°.

Hydroxylaminderivat $C_{17}H_{17}ON$. *B.* Aus 1-Tolyl-4-Phenylbutenon(3) durch Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat (G., Kr., *M.* **22**, 753). — Nadeln. Schmelzp.: 147°.

6. *Ketone $C_{18}H_{18}O$ (*S. 250*).

2) ***Isobutylanthron*** $C_6H_4<\frac{CH(C_4H_9)}{CO}>C_6H_4$. Isobutyloxanthranol $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_4<\frac{C(C_4H_9)(OH)}{CO}>C_6H_4$ *und das zugehörige Chlorid s. Hptw. Bd. III, S. 244.*

7. *Ketone $C_{19}H_{20}O$ (*S. 250*).

1) ****Isoamylanthron*** $C_6H_4<\frac{CH(C_5H_{11})}{CO}>C_6H_4$ (*S. 250*). Isoamyloxanthranol $C_{19}H_{20}O_2 = C_6H_4<\frac{C(C_5H_{11})(OH)}{CO}>C_6H_4$ *sowie Derivate u. Umwandlungsproducte s. Hptw. Bd. III, S. 244.*

2) ***1,3-Dibenzylcyclopentanon(2)*** $C_6H_5.CH_2.CH<\frac{CH_2.CH_2}{CO}>CH.CH_2.C_6H_5$. Tetrabromderivat, 1,3-Dibenzalcyclopentanon(2)-Tetrabromid $C_{19}H_{16}OBr_4 = C_6H_5.CHBr.CBr<\frac{CH_2.CH_2}{CO}>CBr.CHBr.C_6H_5$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. 1,3-Dibenzalcyclopentanon(2) (S. 195), gelöst in Chloroform, mit 2 Mol.-Gew. Brom (Vorländer, Hobohm, *B.* **29**, 1837). — Nadeln (aus siedendem Eisessig). Schmilzt gegen 175° unter Zersetzung. Kaum löslich in Alkohol und Aether. Wird beim Kochen mit Antimonpulver + absolutem Alkohol in Dibenzalcyclopentanon zurückverwandelt.

9. Ketone $C_{21}H_{24}O$.

1) ***1,3-Dibenzylcycloheptanon(2)*** $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CH & CO & CH.CH_2.C_6H_5 \\ & CH_2.CH_2.CH_2.CH_2 & \end{matrix}$. Tetra-

bromderivat, Dibenzalsuberon-Tetrabromid $C_{21}H_{20}OBr_4$ = $C_6H_5.CHBr.CBr\text{—}CO\text{—}CBr.CHBr.C_6H_5$ / $CH_2.CH_2.CH_2.CH_2$. *B.* Aus Dibenzalsuberon (S. 196) und Brom in $CHCl_3$-Lösung (VORLÄNDER, *B.* **30**, 2263). — Krystalle (aus Eisessig + Wasser). Schmilzt gegen 185° unter Zersetzung. Löslich in Aether, weniger in Alkohol.

2) ***1-Methyl-2,4-Dibenzylcyclohexanon(3)*** $CH_3.CH<\substack{CH(CH_2.C_6H_5).CO \\ CH_2\text{————}CH_2}>CH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen einer Lösung von 10 g 2,4-Dibenzal-1-Methylcyclohexanon(3) (S. 196) in 100 g Alkohol mit 400 g 2%igem Natriumamalgam am Rückflusskühler (TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 306). — Farblose Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 100°. Kp_{15}: 243°. Löslich in Aether und Alkohol. Bildet kein Oxim.

I. * Ketone $C_nH_{2n-20}O$ (*S. 250—253*).

I. * Ketone $C_{15}H_{10}O$ (*S. 250*).

1) ****Benzoylphenylacetylen*** $C_6H_5.C:C.CO.C_6H_5$ (*S. 250*). *B.* Aus Benzoylchlorid und Phenylacetylen-Natrium (Spl. Bd. II, S. 91) in absolutem Aether (NEF, *A.* **308**, 276). Phenylacetylen-Silber (Hptw. Bd. II, S. 174) liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid bis zum Sieden gleichfalls Benzoylphenylacetylen (N.). Durch Condensation von Benzoësäureäthylester mit Phenylacetylen-Natrium (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **134**, 46). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 49,5°. Kp_{15}: ca. 200° (M., D.). Schmelzp.: 49—50°. Kp_{15}: 190° bis 200° (N.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln ausser Ligroïn. Liefert mit Jod in ätherischer Lösung ein Additionsproduct (wasserhelle Krystalle, Schmelzp.: 148° bis 150°). Giebt beim Kochen mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge Acetophenon (S. 90—91) und Benzoësäure (M., D., *C. r.* **130**, 1260). Beim Hydratisiren mit H_2SO_4 entsteht α-Oxybenzalacetophenon (S. 224).

2) ***2-Phenylindenon*** $C_6H_4<\substack{CH \\ CO}>C.C_6H_5$ (Ring positions 4, 5, 6, 7; 3 —CH, 2 C, 1 —CO) (zur Bezifferung des Indenkernes vgl. Spl. Bd. II, S. 92).

Phenylnitroindenon $C_{15}H_9O_3N = NO_2.C_6H_3<\substack{CO \\ CH}>C.C_6H_5$. a) 4-Nitroderivat. *B.* Aus der α-Phenyl-o-Nitrozimmtsäure, leichter aus der Allo-α-Phenyl-o-Nitrozimmtsäure (Spl. Bd. II, S. 873) mittels P_2O_5 in Chloroform oder Toluol (BAKUNIN, *G.* **30** II, 348). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 139°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzin. Aus den Lösungen in HNO_3 oder H_2SO_4 fällt Wasser eine gelbe Masse, sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol, aus. Färbt sich mit Malonester und $NaOC_2H_5$ intensiv roth. Verwandelt sich am Licht in einen Körper, der oberhalb 300° schmilzt.

b) 6-Nitroderivat. *B.* Aus α-Phenyl-p-Nitrozimmtsäure, leichter aus Allo-α-Phenyl-p-Nitrozimmtsäure (Spl. Bd. II, S. 873) durch Kochen der Toluollösung mit P_2O_5 (B., *G.* **30** II, 344). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 215—217°. Schwer löslich in Alkohol.

c) 5 oder 7-Nitroderivat. *B.* Durch Anhydrisirung der α-Phenyl-m-Nitrozimmtsäure oder Allo-α-Phenyl-m-Nitrozimmtsäure (Spl. Bd. II, S. 873) in Chloroformlösung mittels P_2O_5 (B., *G.* **30** II, 348; **31** II, 83). — Ziegelrothe Schuppen. Schmelzp.: 218°. Giebt mit Malonsäureäthylester bei Gegenwart von Natriumalkoholat eine intensive weinrothe Färbung.

Anhydrid des 2-o-p-Dioxyphenyl-3-Oxyindenons, Anhydroindonresorcinäther $C_{15}H_8O_3 = C_6H_4<\substack{CO \\ C}\!\!>\!C\!<\!O\!>C_6H_3.OH$. *B.* Durch Zufügen einer conc. alkoholischen Lösung von Resorcin (Spl. Bd. II, S. 564) und Natriumäthylat zu einer siedenden Lösung von β,γ-Dichlorindon (S. 135) (LIEBERMANN, *B.* **32**, 923). — Rothe Nädelchen (aus Alkohol), die sich beim Erhitzen schwärzen. Löslich in kalter Sodalösung mit blauer Farbe.

Acetat $C_{17}H_{10}O_4 = C_6H_4<\substack{CO \\ C}\!\!>\!C\!<\!O\!>C_6H_3.O.CO.CH_3$. Hellrothe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 190—192°. Unlöslich in wässerigem Alkali, löslich in alkoholischer Kalilauge mit rother Farbe (L., *B.* **32**, 923).

2. *Ketone $C_{16}H_{12}O$ (*S. 250—251*).

1) ***2-Benzalindanon(1), β-Benzyliden-α-Hydrindon***

$C_6H_4\left<{}^{CH_2}_{CO}\right>C:CH.C_6H_5$ (Ringbezifferung 1–7, Phenyl o, m, p, o′, m′) (*S. 250—251*) (zur Bezifferung vgl. Spl. Bd. II, S. 87).

B. Aus α-Benzylzimmtsäure (Spl. Bd. II, S. 874) durch kalte conc. Schwefelsäure (Schmid, *J. pr.* [2] **62**, 546). — Gelbliche Tafeln (bisweilen Nadeln) aus Methylalkohol. Schmelzpunkt: 113—114°.

Oxim $C_{16}H_{13}ON = C_{16}H_{12}(:N.OH)$. *B.* Aus dem Keton durch Hydroxylaminchlorhydrat und Aetzkali in siedendem Alkohol (neben Krystallnadeln vom Schmelzp.: 155°) (Sch., *J. pr.* [2] **62**, 547). — Grünliche, aus Säulen zusammengesetzte Warzen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 184—187° (unter Zersetzung). Riecht, frisch aus der alkalischen Lösung durch CO_2 gefällt, stark nach Opium.

6-Brom-Benzalindanon $C_{16}H_{11}OBr = Br.C_6H_3\left<{}^{CH_2}_{CO}\right>C:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von 6-Bromhydrindon(1) (S. 129) mit Benzaldehyd (Klobski, v. Kostanecki, *B.* **31**, 721). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 162—163°. Löslich in conc. Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe.

p-Dimethylaminobenzalindanon $C_{18}H_{17}ON = C_6H_4\left<{}^{CO}_{CH_2}\right>C:CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Indanon(1) (S. 128) und Dimethyl-p-Aminobenzaldehyd (S. 13) in Alkohol bei Gegenwart von conc. Natronlauge (Feuerstein, *B.* **34**, 415). — Goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 165—166°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Oxybenzalindanon $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4\left<{}^{CH_2}_{CO}\right>C:CH.C_6H_4.OH$. a) o-Oxybenzalindanon. *B.* Aus Indanon(1) (S. 128) und Salicylaldehyd (S. 49) mittels alkoholisch-wässeriger Natronlauge (Feuerstein, *B.* **34**, 413). — Gelbe Nadeln (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 206° (unter Zersetzung). — Natriumsalz. Orangerothe, krystallinische Masse. Schwer löslich.

b) **m-Oxybenzalindanon.** *B.* Aus Indanon(1) (S. 128) und m-Oxybenzaldehyd (S. 57) in alkoholisch-wässeriger Natronlauge (F., *B.* **34**, 413). — Gelbe Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 198—199°.

c) p-Oxybenzalindanon. *B.* Aus Indanon(1) (S. 128) und p-Oxybenzaldehyd (S. 59) in alkoholisch-wässeriger Natronlauge (F., *B.* **34**, 413). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 219—220°.

6-Brom-o-Oxybenzalindanon $C_{16}H_{11}O_2Br = Br.C_6H_3\left<{}^{CH_2}_{CO}\right>C.CH:C_6H_4.OH$. *B.* Eine warme alkoholische Lösung molekularer Mengen von Salicylaldehyd (S. 49) und 6-Bromhydrindon(1) (S. 129) wird mit 50%iger Natronlauge versetzt (Klobski, v. Kostanecki, *B.* **31**, 722; Miniat, *Bl.* [3] **27**, 77). — Gelbe, glänzende Nadeln. Schmilzt bei 220° (unter Schwärzung).

Acetat $C_{18}H_{13}O_3Br = C_{16}H_{10}O_2Br(C_2H_3O)$. Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 142° (Kl., v. K., *B.* **31**, 722).

6-Brom-m-Oxybenzalindanon $C_{16}H_{11}O_2Br = Br.C_6H_3\left<{}^{CH_2}_{CO}\right>C:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus m-Oxybenzaldehyd (S. 57) und 6-Bromhydrindon(1) (S. 129) (Kl., v. K., *B.* **31**, 722; M., *Bl.* [3] **27**, 77). — Nadeln. Schmelzp.: 239°. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe.

Acetat $C_{18}H_{13}O_3Br = C_{16}H_{10}O_2Br(C_2H_3O)$. Weisse Blättchen. Schmelzp.: 173—174° (Kl., v. K., *B.* **31**, 722).

6-Brom-p-Oxybenzalindanon $C_{16}H_{11}O_2Br = Br.C_6H_3\left<{}^{CH_2}_{CO}\right>C:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Durch Paarung des p-Oxybenzaldehyds (S. 59) mit 6-Bromhydrindon(1) (S. 129) mittels 50%iger Natronlauge oder besser mittels rauchender Salzsäure in Alkohol (Kl., v. K., *B.* **31**, 723; M., *Bl.* [3] **27**, 78). — Nädelchen. Schmelzp.: 252°.

Acetat $C_{18}H_{13}O_3Br = C_{16}H_{10}O_2Br(C_2H_3O)$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 226—227° (Kl., v. K., *B.* **31**, 723).

m-p-Dioxybenzalindanon $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4\left<{}^{CH_2}_{CO}\right>C:CH.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Einleiten von HCl-Gas in eine gekühlte conc. Lösung von äquimolekularen Mengen Indanon(1) (S. 128) und Protokatechualdehyd (S. 72) in Alkohol (F., *B.* **34**, 414). — Tief-

gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 255—256°. Schwer löslich in heissem Wasser. Färbt Aluminiumbeizen orangegelb.

m-Methoxy-p-Oxybenzalindanon $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>C:CH.C_6H_3(OH)(O.CH_3)$. *B.* Aus Indanon(1) (S. 128) und Vanillin (S. 72) mittels alkoholischer Salzsäure (F., *B.* **34**, 414). — Gelbe, mikroskopische Kryställchen. Schmelzp.: 187°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Methylenäther des m-p-Dioxybenzalindanons $C_{17}H_{12}O_3 = C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>C:CH.C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2$. *B.* Durch Zufügen einiger Tropfen conc. Natronlauge zu einer conc. alkoholischen Lösung von Indanon(1) (S. 128) und Piperonal (S. 75) (F., *B.* **34**, 414). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 179—180°.

6-Brom-m-p-Dioxybenzalindanon $C_{16}H_{11}O_3Br = Br.C_6H_3<^{CH_2}_{CO}>C:CH.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Paarung von Protokatechualdehyd (S. 72) mit 6-Bromhydrindon(1) (S. 129), am besten beim Aufkochen ihrer alkoholischen Lösungen mit Salzsäure (Kl., v. K., *B.* **31**, 724). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 279—280°. Färbt Thonerdebeizen gelb bis hellorange.

6-Brom-m-Methoxy-p-oxybenzalindanon $C_{17}H_{13}O_3Br = Br.C_6H_3<^{CH_2}_{CO}>C:CH.C_6H_3(OH)(O.CH_3)$. *B.* Durch Paarung von Vanillin (S. 72) mit 6-Bromhydrindon(1) (S. 129) bei Gegenwart von Salzsäure (Kl., v. K., *B.* **31**, 725). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 254—255°.

Methylenäther des 6-Brom-m-p-Dioxybenzalindanons $C_{17}H_{11}O_3Br = Br.C_6H_3<^{CH_2}_{CO}>C:CH.C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2$. *B.* Durch Paarung von Piperonal (S. 75) mit 6-Bromhydrindon(1) (S. 129) (Kl., v. K., *B.* **31**, 725). — Strohgelbe Nadeln. Schmelzp.: 223—224°.

6-Brom-m-p-Bisacetoxybenzalindanon $C_{20}H_{15}O_5Br = Br.C_6H_3<^{CH_2}_{CO}>C:CH.C_6H_3(O.CO.CH_3)_2$. Weisse Nädelchen. Schmelzp.: 153° (Kl., v. K., *B.* **31**, 724).

6-Brom-m-Methoxy-p-acetoxybenzalindanon $C_{19}H_{15}O_4Br = Br.C_6H_3<^{CH_2}_{CO}>C:CH.C_6H_3(O.CH_3)(O.CO.CH_3)$. Weisse Krystalle. Schmelzp.: 201—202° (Kl., v. K., *B.* **31**, 725).

2) ***Aethylenanthron*** $C_6H_4<^{C(:C_2H_4)}_{CO}>C_6H_4$ *s. Hptw. Bd. III, S. 243.*

3. *Ketone $C_{17}H_{14}O$ (*S. 251—252*).

1) ***Cinnamylidenacetophenon*** $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5$ (*S. 251*). Wird von Zinn + alkoholischer Salzsäure zu 1,5-Diphenylpentanol(5) reducirt (Sorge, *B.* **35**, 1066).

Semicarbazon $C_{18}H_{17}ON_3 = C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C(:N.NH.CO.NH_2).C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol + Wasser oder aus Aether). Leicht löslich in Alkohol (S., *B.* **35**, 1065).

Cinnamyliden-Resacetophenondiäthyläther $C_{21}H_{22}O_3 = C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_3(O.C_2H_5)_2$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 125° (Haller, v. Kostanecki, *B.* **30**, 2950 Anm.).

2) ***1,2-Diphenylcyclopenten(1)-on(4)*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.CH_2 \\ \because \\ C_6H_5.C.CH_2 \end{matrix}>CO$ (*S. 251*). Kp_{18-20}: 250° bis 260°. Giebt durch Oxydation mit Natriumhypobromit Diphenylmaleïnsäure (Spl. Bd. II, S. 1099) (Japp, Lander, *Soc.* **71**, 131).

S. 251, Z. 21 v. o. hinter: „422" schalte ein: „J., Lander, Soc. **71**, *136".*
S. 251, Z. 22 v. o. statt: „Prorced. chem. Soc. Nr. **165**, *S. 107, 109" setze: „Soc.* **71**, *141".*

***Diphenylcyclopentenolon, Anhydroacetonbenzil** $C_{17}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C{=\!=}CH\ (\alpha) \\ | \quad\quad >CO \\ C_6H_5.C(OH).CH_2\ (\beta) \end{matrix}$ (*S. 251*) (vgl. zur Bezeichnung α und β: Japp, Findlay, *Soc.* **75**, 1019). *B.* Man schüttelt 125 g völlig reinen Acetons mit 200 g Benzil (S. 221) und 2 ccm Kalilauge von 33%, fügt, sobald klare Lösung erfolgt ist, noch 50—100 ccm derselben Kalilauge hinzu und erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade; dann setzt man heisses Wasser hinzu, wäscht das abgeschiedene feste Product mit heissem Wasser, darauf mit Aether und krystallisirt es aus Benzol um (J., Lander, *Soc.* **71**, 130). — Krystalle aus Benzol. Giebt mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat, sondern die Verbindung $C_{34}H_{24}O_2$ (S. 190), die

auch beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht. Durch Oxydation mit Chromtrioxyd entsteht $\alpha\beta$-Diphenyl-$\alpha\beta$-Dioxyglutarsäure (Spl. Bd. II, S. 1183), welche durch Verlust von CO_2 und H_2O in Isocinnamenylmandelsäure (*nicht Benzoylhydrozimmtsäure*) übergeht (J., L., *Soc.* **71**, 123). Condensirt sich mit Benzaldehyd zu Benzal-Anhydroacetonbenzil (S. 202), mit Benzil zu Anhydroacetondibenzil (Hptw. Bd. III, S. 300) (J., F., *Soc.* **75**, 1017).

S. 251, Z. 17 v. u. statt: „Diphenylcyclopenton" lies: „Diphenylcyclopentan".

*Verbindung $C_{34}H_{24}O_2$ (*S. 251, Z. 4 v. u.*). *B.* Aus Anhydroacetonbenzil (s. o.) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (J., L., *Soc.* **71**, 130).

S. 252, Z. 6 v. o. statt: „Schmelzp.: 162—163°" lies: „Schmelzp.: 175° (Japp, Lander, Soc. **71**, *131)".*

3) ***Dibenzalaceton, 1,5-Diphenylpentadiën(1,4)-on(3)** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$ (*S. 252*). *B.* Beim Kochen von Diphenyltetrahydropyronoxim (Spl. zu Bd. III, S. 737) mit Salzsäure (PETRENKO-KRITSCHENKO, ROSENZWEIG, *Ж.* **31**, 564; *C.* **1899** II, 476). Beim Erwärmen von Diphenyltetrahydropyron (Spl. zu Bd. III, S. 737) mit Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure (P.-KR., PLOTNIKOW, *B.* **30**, 2803; *J. pr.* [2] **60**, 151). — Einwirkung von PCl_5: BAEYER, VILLIGER, *B.* **24**, 2695. Liefert mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung in der Kälte als Hauptproduct das Oxim $C_{17}H_{15}ON$ (s. u.). Durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht als Hauptproduct das α-Dibenzalaceton-Oxaminooxim $C_{17}H_{18}O_2N_2$ (s. u.) (MINUNNI, *G.* **27** II, 267; **29** II, 387). Addirt Anilin in der Kälte (BERTINI, *G.* **29** II, 24). Lagert in Gegenwart von Diäthylamin 1 Mol. Acetessigester an (KNOEVENAGEL, *B.* **35**, 396). Vereinigt sich mit p-Toluolsulfinsäure (Spl. Bd. II, S. 67) zu 1,5-Diphenyl-5-p-Tolylsulfonpenten(1)-on(3) (S. 186) (REIMER, *Bryn Mawr Coll. Monogr.* **I**, Nr. 2, S. 23). — Jodhydrat. Schwarze Nadeln. Wird von Wasser dissociirt und entfärbt (B., V., *B.* **35**, 1190).

Verbindung $Al_2Br_6.2(C_6H_5.CH:CH)_2CO$. *B.* Aus $AlBr_3$ und Dibenzalaceton in CS_2 (KOHLER, *Am.* **27**, 253). — Blutrothe Prismen aus Benzol. Die heisse Benzollösung ist in Folge völliger Dissociation der Verbindung fast farblos und färbt sich erst beim Abkühlen roth.

Oxim, Dibenzal-Acetoxim $C_{17}H_{15}ON = (C_6H_5.CH:CH)_2C:NOH$. *B.* Ein Gemisch von 5 g Dibenzalaceton und 2,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 50 ccm Alkohol wird unter öfterem Durchschütteln 20 Tage sich selbst überlassen (MINUNNI, *G.* **29** II, 394). — Schmelzpunkt: 142—144°. Giebt mit conc. Schwefelsäure eine isomere Verbindung (s. u.). Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht das Phenylhydrazon des Dibenzalacetons (Spl. zu Bd. IV, S. 778).

Verbindung $C_{17}H_{15}ON$. *B.* Aus Dibenzalacetoxim (s. o.) durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (M., *G.* **29** II, 399). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 110—111°. Unlöslich in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren.

Acetylderivat des Oxims $C_{19}H_{17}O_2N = (C_6H_5.CH:CH)_2C:NO.CO.CH_3$. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von Dibenzal-Acetoxim (s. o.) mit überschüssigem Acetanhydrid im siedenden Wasserbade (M., *G.* **29** II, 395). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 93—94°.

Benzoylderivat des Oxims $C_{24}H_{19}O_2N = (C_6H_5.CH:CH)_2C:NO.CO.C_6H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 111,5—112° (M., *G.* **29** II, 396).

Dibenzalaceton-Oxaminooxim $C_{17}H_{18}O_2N_2$. a) α-Verbindung $C_6H_5.CH(NH.OH).CH_2.C(:NOH).CH:CH.C_6H_5$ bezw. $C_6H_5.CH_2.CH(NH.OH).C(:NOH).CH:CH.C_6H_5$. *B.* Entsteht als Hauptproduct bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Dibenzalaceton in Gegenwart von Natriumacetat, als Nebenproduct bei der Bildung von Dibenzal-Acetoxim (s. o) aus Dibenzalaceton und Hydroxylaminchlorhydrat bei gewöhnlicher Temperatur (M., CARTA-SATTA, *G.* **27** II, 270; **29** II, 410). — Schmelzp.: 200,5° bis 202°. Schwer löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol. Die Lösung in conc. Schwefelsäure verändert sich auch beim mehrtägigen Stehen nicht. Spaltet sich beim zweistündigen Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im siedenden Wasserbade zum grössten Theile in Benzaldehyd, Hydroxylamin und Dibenzalaceton; zum Theil lagert es sich in das isomere β-Dibenzalaceton-Oxaminooxim (S. 191) um.

Diacetylderivat $C_{21}H_{22}O_4N_2$. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von α-Dibenzalaceton-Oaminooxim (s. o.) mit überschüssigem Acetanhydrid im siedenden Wasserbade (M., C.-S., *G.* **29** II, 413). — Weisse, nadelförmige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 156° bis 157°. Wird durch alkoholisches Kali zum α-Dibenzalaceton-Oxaminooxim verseift.

Dibenzoylderivat $C_{31}H_{26}O_4N_2$. *B.* Eine mit Wasser verdünnte Lösung von 10 g α-Dibenzalaceton-Oxaminooxim (s. o.) in 150 ccm conc. Salzsäure wird mit überschüssigem Alkali und dann mit 10 g Benzoylchlorid versetzt (M., C.-S., *G.* **29** II, 412). — Nadelförmige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 147—148°.

b) β-Verbindung $C_{17}H_{18}O_2N_2$. *B.* Nebenproduct bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Dibenzalaceton mit oder ohne Natriumacetat (M., C.-S., *G.* **29** II, 415). Aus der isomeren α-Verbindung (S. 190) durch Umlagerung mittels verdünnter Salzsäure (M., C.-S.). — Schmelzp.: 164—165°. Spaltet sich beim Erhitzen mit Salzsäure in Benzaldehyd, Hydroxylamin und Dibenzalaceton.

3,3′-Dichlor-Dibenzalaceton $C_{17}H_{12}OCl_2 = ClC_6H_4.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_4Cl$. *B.* Durch Condensation von m-Chlorbenzaldehyd (S. 8) mit Aceton oder mit Acetondicarbonsäure (Spl. Bd. I, S. 374) (Petrenko-Kritschenko, *B.* **31**, 1512; *J. pr.* [2] **60**, 156). — Schmelzp.: 123°.

Dinitro-Dibenzalaceton $C_{17}H_{12}O_5N_2 = NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_4.NO_2$. a) 3,3′-Dinitroderivat. *B.* Durch Condensation von m-Nitrobenzaldehyd (S. 10) mit Aceton oder mit Acetondicarbonsäure (Spl. Bd. I, S. 374) (P.-Kr., *B.* **31**, 1512; *J. pr.* [2] **60**, 152). — Schmelzp.: 237°.

b) 4,4′-Dinitroderivat. *B.* Durch Erhitzen der Dicarbonsäure, welche durch Condensation von Acetondicarbonsäure (Spl. Bd. I, S. 374) mit p-Nitrobenzaldehyd (S. 10) entsteht, auf dem Wasserbade (P.-Kr., *B.* **31**, 1511; *J. pr.* [2] **60**, 154). Durch Zusatz einiger Tropfen Natronlauge zur wässerig-alkoholischen Lösung von 1 Thl. Aceton und 5 Thln. p-Nitrobenzaldehyd (P.-Kr.). — Gelbe Krystalle aus Essigsäureanhydrid. Schmelzpunkt: 248°. Ziemlich leicht löslich in Essigsäureanhydrid, sonst schwer löslich.

2-Oxy-Dibenzalaceton $C_{17}H_{14}O_2 = HO.C_6H_4.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Paarung von Methyl-o-Cumarketon (Hptw. Bd. III, S. 161) mit Benzaldehyd mittels Natronlauge (v. Kostanecki, Maron, *B.* **31**, 729). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 139°. Mit H_2SO_4 entsteht gelblich-rothe Lösung, die auf Zusatz von Wasser einen rothen Niederschlag giebt. Die Lösung in Alkali ist gelblich-roth gefärbt.

2-Acetoxy-Dibenzalaceton $C_{19}H_{16}O_3 = CH_3.CO.O.C_6H_4.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$: Schwachgelbe Nadeln. Schmelzp.: 72—73° (v. K., M., *B.* **31**, 729).

Methylen-3,4-dioxy-Dibenzalaceton, Benzalpiperonalaceton $C_{18}H_{14}O_3 = CH_2.O_2:C_6H_3.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von Piperonal (S. 75) mit Benzalaceton oder von Benzaldehyd mit Piperonalaceton (Hptw. Bd. III, S. 162, Z. 17 v. u.) (v. K., M., *B.* **31**, 727). — Gelbe Krystallkrusten aus Alkohol. Schmelzp.: 115°. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit fuchsinrother Farbe, auf Zusatz von Wasser fällt dann ein dunkler, flockiger Niederschlag.

***2,2′-Dioxy-Dibenzalaceton, Di-o-Cumarketon** $C_{17}H_{14}O_3 = HO.C_6H_4.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_4.OH$ (*S. 252, Z. 24 v. u.*). *B.* Aus Salicylaldehyd (S. 49), Aceton und Natronlauge durch conc. Natronlauge (Fabinyi, D.R.P. 110521; *C.* **1900** II, 302). — Blättchenförmige Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. — Natriumsalz. Krystallisirt mit 7 Mol. Wasser. Krystalle von fuchsinähnlicher Farbe. Leicht löslich in Wasser sehr wenig in Alkohol. Färbt Seide gelb.

2,2′-Dimethoxy-Dibenzalaceton $C_{19}H_{18}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von in Alkohol gelöstem Bis-o-methoxyphenyl-Tetrahydropyron (Spl. zu Bd. III, S. 737) mit etwas Salzsäure (Petrenko-Kritschenko, *B.* **31**, 1511; *J. pr.* [2] **60**, 148). — Gelbe Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 123°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol.

2,2′-Diäthoxy-Dibenzalaceton $C_{21}H_{22}O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Bis-o-äthoxyphenyl-Tetrahydropyron (Spl. zu Bd. III, S. 737) mit alkoholischer Salzsäure (P.-Kr., *B.* **32**, 811; *J. pr.* [2] **60**, 149). — Gelbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 88°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Aether.

4,4′-Dimethoxy-Dibenzalaceton $C_{19}H_{18}O_3 = CO(CH:CH.C_6H_4.O.CH_3)_2$. *B.* Durch 2-tägiges Stehenlassen einer mit 20 g 10%iger Natronlauge und 100 ccm Wasser versetzten Lösung von 14 g p-Anisalaceton (S. 131) und 12 g Anisaldehyd (S. 59) in 110 g Alkohol (Baeyer, Villiger, *B.* **35**, 1192). — Gelbe Blätter aus Essigester. Schmelzp.: 129—130°. Leicht löslich mit gelber Farbe in Chloroform und Benzol, sonst schwer löslich. Lösung in rauchender Schwefelsäure grün, beim Verdünnen mit conc. Schwefelsäure roth. Auf Zusatz von conc. Schwefelsäure zur Lösung des Ketons in viel Eisessig entsteht eine blutrothe, roth fluorescirende Flüssigkeit, aus der sich alsbald das violette Sulfat (s. u.) abscheidet. — Chlorhydrat. *B.* Durch Einleiten von HCl-Gas in die Eisessiglösung des Ketons. Blaurothe bis schwarze Würfel. — Jodhydrat. Schwarze Nadeln. — Sulfat $2C_{19}H_{18}O_3.3H_2SO_4$. Violette Nadeln; wird von Wasser zerlegt. — Pikrat $C_{19}H_{18}O_3.2C_6H_3O_7N_3$. Gelbrothe, rhombische Blätter aus Alkohol.

Methylen-3,4-dioxy-2′-Oxy-Dibenzalaceton, o-Oxybenzal-Piperonalaceton $C_{18}H_{14}O_4 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Durch Condensation von Piperonal (S. 75) mit Methyl-o-Cumarketon (Hptw. Bd. III, S. 161) (v. K., M., *B.* **31**, 729).

— Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 168°. In conc. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe löslich. Auf Zusatz von Wasser fällt ein dunkelvioletter Niederschlag, der sich in Alkalien mit violetter Farbe löst.

Methylen-3,4-dioxy-2'-Aethoxy-Dibenzalaceton $C_{20}H_{18}O_4 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von 2-Oxybenzal-Piperonalaceton (s. o.) mit 1 Mol.-Gew. KOH und 1 Mol.-Gew. C_2H_5J (v. K., M., *B.* **31**, 730). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 90°. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe.

Methylen-3,4-dioxy-2'-Acetoxy-Dibenzalaceton $C_{20}H_{16}O_5 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_4.O.C_2H_3O$. Körnige Krystalle. Schmelzp.: 144—145° (v. K., M., *B.* **31**, 730).

***Bis-Methylen-3,4-dioxybenzalaceton, Dipiperonalaceton** $C_{19}H_{14}O_5 = (CH_2:O_2:C_6H_3.CH:CH)_2CO$ (*S. 252, Z. 19 v. u.*). *B.* Eine Lösung von 10 g Piperonal (S. 75) und 2 g Aceton in 130 g Alkohol und 200 g Wasser wird mit 20 g NaOH 4 Tage stehen gelassen (Minunni, Carta-Satta, *G.* **29** II, 417). — Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt: 184—185°. Wird beim Lösen in conc. Schwefelsäure verändert (v. K., M., *B.* **31**, 727).

Oxim (?) $C_{19}H_{15}O_5N = C_{19}H_{14}O_4:NOH$. *B.* Durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Dipiperonalaceton (s. o.) bei gewöhnlicher Temperatur (M., C.-S., *G.* **29** II, 418). — Schmelzp.: 159—161°.

Oxaminooxim $C_{19}H_{18}O_6N_2 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH(NH.OH).CH_2.C(:N.OH).CH:CH.C_6H_3:O_2:CH_2$ oder $CH_2:O_2:C_6H_3.CH_2.CH(NH.OH).C(:N.OH).CH:CH.C_6H_3:O_2:CH_2$. *B.* Bei der Einwirkung eines Gemisches von 5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 12 g Natriumacetat in Alkohol auf 10 g Dipiperonalaceton (s. o.) in Alkohol (M., C.-S., *G.* **29** II, 418). — Leicht gelb gefärbte Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 177—179°.

4. *Ketone $C_{18}H_{16}O$ (*S. 253*).

Methyldiphenylcyclopentenone bezw. Derivate derselben. *Das im Hptw. Bd. III, S. 253, Z. 5 v. o. aufgeführte* ***Methylanhydroacetonbenzil, β-Methylanhydroacetonbenzil** *hat die Constitution* $C_{18}H_{16}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C & CH \\ \vdots & \\ C_6H_5.C(OH).CH(CH_3) & \end{matrix} > CO$ *und ist daher zu bezeichnen als* **1-Methyl-2,3-Diphenylcyclopenten(3)-ol(2)-on(5)** (Japp, Lander, *Soc.* **71**, 129; J., Findlay, *Soc.* **75**, 1019). *B.* {.... (J., Burton, *Soc.* **51**, 431)}; daneben entsteht die isomere α-Verbindung (s. u.) und das Aethyldesylenmethylketon (S. 234) (J., Michie, *Soc.* **79**, 1029). Durch kurzes Erhitzen des isomeren Desylenmethyläthylketons auf 330° (J., Meldrum, *Soc.* **79**, 1031). — Schmelzp.: 180°. Liefert bei längerer Einwirkung von Benzaldehyd in alkoholischer Kalilauge Desylenmethyläthylketon und Benzal-α-Methylanhydroacetonbenzil (S. 203). Beim Kochen mit Eisessig oder beim Stehen mit KOH-Lösung entsteht Desylenmethyläthylketon. Geht beim kurzen Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Methyldiphenylcyclopentenon (s. u.), mit Ameisensäure in ein Dehydrirungsproduct $C_{36}H_{28}O_2$ (s. u.) über (J., Me., *Soc.* **79**, 1027).

Verbindung $C_{36}H_{28}O_2$. *B.* Aus α-Methylanhydroacetonbenzil (s. u.) durch Kochen mit Eisessig oder Schwefelsäure, ebenso aus β-Methylanhydroacetonbenzil (s. o.) durch Kochen mit Ameisensäure (J., Me., *Soc.* **79**, 1031). — Prismen oder Platten (aus Eisessig oder Amylalkohol). Schmilzt bei 230° unter Entwickelung von CO. Schwer löslich in niedrig siedenden Lösungsmitteln.

α-Methylanhydroacetonbenzil, 1-Methyl-2,3-Diphenylcyclopenten(1)-ol(3)-on(5) $C_{18}H_{16}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C & C(CH_3) \\ \vdots & \\ C_6H_5.C(OH).CH_2 & \end{matrix} > CO$. *B.* Aus Benzil und Methyläthylketon (Spl. Bd. I, S. 507) durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge (J., Me., *Soc.* **79**, 1028). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei kurzem Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Methyldiphenylcyclopentenon (s. u.), welches bei langem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor in Methyldiphenylcyclopentan (Spl. Bd. II, S. 120) übergeht. Kochen mit Schwefelsäure liefert ein Dehydrirungsproduct $C_{36}H_{28}O_2$ (s. o.). Condensirt sich mit Benzaldehyd zu Benzal-α-Methylanhydroacetonbenzil (S. 203); mit Benzil und alkoholischer Kalilauge entsteht α-Methylanhydroacetondibenzil (Spl. zu Bd. III, S. 313).

1-Methyl-2,3-Diphenylcyclopenten(2)-on(5) $\begin{matrix} C_6H_5.C.CH(CH_3) \\ \vdots\vdots \\ C_6H_5.C \quad CH_2 \end{matrix} > CO$. *B.* Aus α- oder β-Methylanhydroacetonbenzil (s. o.) durch 5 Minuten langes Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) (J., Me., *Soc.* **79**, 1032). — Schwach gelbe Prismen oder Platten aus Ligroïn. Schmelzp.: 77—78°. Kp_{12}: ca. 200°.

1-Phenyl-4-p-Toluyl-Butadiën(1,3) $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$.
1-Methylen-m,p-dioxyphenyl-4-p-Toluylbutadiën(1,3) $C_{19}H_{16}O_3 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Piperonylacroleïn (Hptw. Bd. III, S. 107) und Methyl-p-Tolylketon (S. 116) in Alkohol unter Zusatz von etwas Natronlauge (SORGE, *B.* **35**, 1071). — Gelbbraune Krytallwarzen aus Alkohol. Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. Lösung in conc. Schwefelsäure purpurroth.

α-Methylcinnamylidenacetophenon, 2-Methyl-1-Phenyl-4-Benzoylbutadiën(1,3) $C_6H_5.CH:C(CH_3).CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Aus α-Methylzimmtaldehyd (S. 47) und Acetophenon (S. 90—91) in alkalischer Lösung (SCHOLTZ, *B.* 32, 1938). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 81°. Giebt mit conc. Schwefelsäure eine blutrothe Färbung.

Oxim $C_{18}H_{17}ON = C_6H_5.CH:C(CH_3).CH:CH.C(:N.OH).C_6H_5$. Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 165°. Liefert bei der trockenen Destillation αα'-Diphenyl-β-Methylpyridin (Spl. zu Bd. IV, S. 456) (SCH., *B.* **32**, 1938).

5. *Ketone $C_{19}H_{18}O$ (*S. 253*).

Das im Hptw. Bd. III, S. 253, Z. 25 v. u. aufgeführte ***Dimethylanhydroacetonbenzil**, **αβ-Dimethylanhydroacetonbenzil** *hat die Constitution*

$$\begin{matrix} C_6H_5.C \quad\quad C(CH_3) \\ C_6H_5.C(OH).CH(CH_3) \end{matrix}\!>\!CO$$

und ist daher zu bezeichnen als **1,3-Dimethyl-4,5-Diphenylcyclopenten(5)-ol(4)-on(2)**. *B.* Durch kurzes Erhitzen des isomeren Desylenpropions (S. 234) auf 300—320° (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1037).

ββ-Dimethylanhydroacetonbenzil $C_{19}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C \quad\quad CH \\ C_6H_5.C(OH).C(CH_3)_2 \end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Aus Methylisopropylketon (Spl. Bd. I, S. 509) und Benzil (S. 221) durch alkoholische Kalilauge (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1037). — Prismen oder Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 181°.

Das im Hptw. Bd. III, S. 253, Z. 22 v. u. aufgeführte ***Aethylanhydroacetonbenzil**, **β-Aethylanhydroacetonbenzil** *hat die Constitution*

$$\begin{matrix} C_6H_5.C = \quad CH \\ C_6H_5.C(OH).CH(C_2H_5) \end{matrix}\!>\!CO$$

und ist daher zu bezeichnen als **1-Aethyl-2,3-Diphenylcyclopenten(3)-ol(2)-on(5)** (JAPP, LANDER, *Soc.* **71**, 129; J., FINDLAY, *Soc.* **75**, 1019). Reagirt nicht mit Benzaldehyd (J., M., *Soc.* **79**, 1039).

α-Aethylanhydroacetonbenzil $C_{19}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C{=}C(C_2H_5) \\ C_6H_5.C(OH).CH_2 \end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Aus Methyl-n-Propylketon (Spl. Bd. I, S. 508) und Benzil (S. 221) durch KOH neben der entsprechenden β-Verbindung (s. o.) (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1038). — Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 114°. Condensirt sich mit Benzaldehyd.

Dibenzaldiäthylketon, 2,4-Dibenzalpentanon(3) $C_6H_5.CH:C(CH_3).CO.C(CH_3):CH.C_6H_5$. *B.* Aus symm. Dimethyldiphenyltetrahydro-γ-pyron (S. 176) durch mehrwöchiges Stehenlassen mit einer Lösung von HBr in Eisessig oder durch 2-stdg. Einleiten von HCl in die siedende Eisessiglösung und 4-tägiges Stehenlassen der erhaltenen Flüssigkeit (VORLÄNDER, WILCKE, *B.* **31**, 1886). — Tafeln oder Blättchen (aus wasser-haltigem Methylalkohol). Schmelzp.: 122°. Sehr leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, löslich in Aether und CS_2, kaum löslich in Petroleumäther. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist farblos.

Oxim $C_{19}H_{19}ON = C_6H_5.CH:C(CH_3).C(:N.OH).C(CH_3):CH.C_6H_5$. *B.* Durch Kochen des Ketons mit freiem Hydroxylamin in Alkohol (V., W., *B.* **31**, 1888). — Tafeln aus Weingeist. Schmelzp.: 157—159°.

6. *Ketone $C_{20}H_{20}O$ (*S. 253*).

1) *Das im Hptw. Bd. III, S. 253, Z. 19 v. u. aufgeführte* ***Keton*** $C_{20}H_{20}O$ *besitzt die Constitution:*

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH_2.C.CH_3 \\ | \quad\quad // \\ C_6H_5.CH.C.CO.CH_3 \end{matrix}$$

und ist daher zu bezeichnen als ***1-Methyl-2-Aethanoyl-3,4-Diphenylcyclopenten(1)*** (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 301).

2) ***1-n-Propyl-2,3-Diphenyl-Cyclopenten(1)-on(5)*** $\begin{matrix} C_6H_5.C:C(C_3H_7) \\ C_6H_5.CH \quad CH_2 \end{matrix}\!>\!CO$.

3-Oxyderivat, α-n-Propylanhydroacetonbenzil $C_{20}H_{20}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C{=}C(C_3H_7) \\ C_6H_5.C(OH).CH_2 \end{matrix}\!>\!CO$.

B. Aus Methyl-n-Butylketon (Spl. Bd. I, S. 509) und Benzil (S. 221) durch KOH neben der schwerer löslichen β-Verbindung (s. u.) (Japp, Meldrum, *Soc.* **79**, 1040). — Prismen aus Aether. Sechsseitige Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 89°.

3) ***1-n-Propyl-2,3-Diphenyl-Cyclopenten(3)-on(5)*** $\begin{matrix} C_6H_5.C\!=\!\!=\!\!=\!CH \\ C_6H_5.\dot{C}H.CH(C_3H_7) \end{matrix}\!\!>\!CO$.

2-Oxyderivat, β-n-Propylanhydroacetonbenzil $C_{20}H_{20}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C\!=\!\!=\!\!=\!CH \\ C_6H_5.\dot{C}(OH).CH(C_3H_7) \end{matrix}\!\!>\!CO$.
B. Aus Methyl-n-Butylketon und Benzil durch wässerige Kalilauge neben der leichter löslichen α-Verbindung (s. o.) (Japp, Meldrum, *Soc.* **79**, 1040). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 152°.

4) ***1,1,3-Trimethyl-4,5-Diphenyl-Cyclopenten(3)-on(2)*** $\begin{matrix} C_6H_5.C\!=\!C(CH_3) \\ C_6H_5.\dot{C}H.C(CH_3)_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$.

5-Oxyderivat, α,β,β-Trimethylanhydroacetonbenzil $C_{20}H_{20}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C\!=\!\!=\!C(CH_3) \\ C_6H_5.\dot{C}(OH).C(CH_3)_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus Aethylisopropylketon (Spl. Bd. I, S. 510) und Benzil (S. 221) durch Natriumäthylat in absolutem Alkohol (Japp, Meldrum, *Soc.* **79**, 1039). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 131°.

6a. 1,3-Diäthyl-4,5-Diphenyl-Cyclopenten(3)-on(2) $C_{21}H_{22}O$ =

$= \begin{matrix} C_6H_5.C\!=\!\!=\!C(C_2H_5) \\ C_6H_5.\dot{C}H.CH(C_2H_5) \end{matrix}\!\!>\!CO$. **5-Oxyderivat, α,β-Diäthylanhydroacetonbenzil** $C_{21}H_{22}O_2$ $= \begin{matrix} C_6H_5.C\!=\!\!=\!C(C_2H_5) \\ C_6H_5.\dot{C}(OH).CH(C_2H_5) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus Di-n-propylketon (Spl. Bd. I, S. 510) und Benzil (S. 221) durch alkoholische Kalilauge (Japp, Meldrum, *Soc.* **79**, 1041). — Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 113—114°.

7. *Ketone $C_{22}H_{24}O$ (*S. 253*).

Das im Hptw. Bd. III, S. 253, Z. 10 v. u. aufgeführte ***Amylanhydroacetonbenzil, β-n-Amylanhydroacetonbenzil** *hat die Constitution:* $\begin{matrix} C_6H_5.C\!=\!\!=\!\!=\!CH \\ C_6H_5.\dot{C}(OH).CH(C_5H_{11}) \end{matrix}\!\!>\!CO$ *und ist daher zu bezeichnen als* **1-Amyl-2,3-Diphenyl-Cyclopenten(3)-ol(2)-on(5)** (Japp, Lander, *Soc.* **71**, 130). {*B.* .... J., Burton, *Soc.* **51**, 433}; J., Meldrum, *Soc.* **79**, 1041).

α-n-Amylanhydracetonbenzil $C_{22}H_{24}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C\!:\!C(C_5H_{11}) \\ C_6H_5.\dot{C}(OH).CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus Methyl-n-Hexylketon (Spl. Bd. I, S. 511) und Benzil (S. 221) durch alkoholische Kalilauge neben der entsprechenden β-Verbindung (s. o.) (Japp, Meldrum, *Soc.* **79**, 1041). — Sechsseitige Platten aus Ligroïn. Schmelzp.: 57°.

K. *Ketone $C_nH_{2n-22}O$ (*S. 254—257*).

I. *Ketone $C_{17}H_{12}O$ (*S. 254—256*).

1) ***Phenyl-α-Naphtylketon*** $C_6H_5.CO.C_{10}H_7$ (*S. 254—255*). Rhombische Tafeln oder Prismen (Meigen, *Z. Kr.* **31**, 216).

S. 254, Z. 10 v. o. statt: „54" lies: „541".

Dimethylaminophenyl-α-Naphtylketon $C_{19}H_{17}ON = (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_{10}H_7$. *B.* Durch Zersetzung des Condensationsproductes aus α-Naphtanilid (Hptw. Bd. II, S. 1445), Dimethylanilin (Spl. Bd. II, S. 148) und $POCl_3$ mit verdünnten Säuren (Höchster Farbw., D.R.P. 42853; *Frdl.* **I**, 598). — Schmelzp.: 115°.

Trimethyldiamino-Phenylnaphtylketon $C_{20}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_{10}H_6.NH.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung des Chlorids $(CH_3)_2N.C_6H_4.CCl_2.N(C_6H_5).CH_3$ (aus Dimethylaminobenzomethylanilid und $POCl_3$) auf Methyl-α-Naphtylamin (Spl. Bd. II, S. 331) und Spaltung des erhaltenen Auramins (Nölting, D.R.P. 84655; *Frdl.* **IV**, 223). — Grüngelbe Krystalle. Schmelzp.: 212°.

Triäthyldiamino-Phenylnaphtylketon $C_{23}H_{26}ON_2 = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.CO.C_{10}H_6.NH.C_2H_5$. *B.* Analog dem Trimethylderivat (s. o.) (N., D.R.P. 84655; *Frdl.* **IV**, 223). — Gelb. Schmelzp.: 130°.

Dimethyläthyldiamino-Phenylnaphtylketon $C_{21}H_{22}ON_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_{10}H_6.NH.C_2H_5$. *B.* Analog dem Trimethylderivat (S. 194) (N., D.R.P. 84655; *Frdl.* **IV**, 223). — Grünliche, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 156—157°. Schwer löslich in Alkohol.

Methyldiäthyldiamino-Phenylnaphtylketon $C_{22}H_{24}ON_2 = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.CO.C_{10}H_6.NH.CH_3$. *B.* Analog dem Trimethylderivat (S. 194) (N., D.R.P. 84655; *Frdl.* **IV**, 223). — Grünlichgelb. Schmelzp.: 149°.

Dimethylphenyldiamino-Phenylnaphtylketon $C_{25}H_{22}ON_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_{10}H_6.NH.C_6H_5$. *B.* Analog dem Trimethylderivat (S. 194) (N., D.R.P. 79390; *Frdl.* **IV**, 221). — Schmelzp.: 201—202°.

Dimethyl-p-tolyldiamino-Phenylnaphtylketon $C_{26}H_{24}ON_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_{10}H_6.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Analog dem Trimethylderivat (S. 194) (N., D.R.P. 79390; *Frdl.* **IV**, 221). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 219°. Löslich in Toluol, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, schwer in Salzsäure mit rothgelber Farbe. Wird durch Wasser als gelber Niederschlag gefällt.

Tetraoxy-Phenylnaphtylketon $C_{17}H_{12}O_5 = C_{10}H_6(OH).CO.C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus α-Naphtol (Spl. Bd. II, S. 502) und Gallussäure (Spl. Bd. II, S. 1110) durch Erhitzen in Gegenwart eines Condensationsmittels (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 50450, 50451; *Frdl.* **II**, 483). — Grüne Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt oberhalb 200°.

2) ****Phenyl-β-Naphtylketon*** $C_6H_5.CO.C_{10}H_7$ (*S. 255—256*). Rhombische, schwach gelbliche Säulen (MEIGEN, *Z. Kr.* **31**, 218).

Dimethylaminophenyl-β-Naphtylketon $C_{19}H_{17}ON = (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_{10}H_7$. *B.* Durch Zersetzung des Condensationsproductes aus β-Naphtanilid (Hptw. Bd. II, S. 1454), Dimethylanilin (Spl. Bd. II, S. 148) und $POCl_3$ mit verdünnten Säuren (Höchster Farbw., D.R.P. 42853; *Frdl.* **I**, 598). — Schmelzp.: 127°.

Diäthylaminophenyl-β-Naphtylketon $C_{21}H_{21}ON = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.CO.C_{10}H_7$. Schmelzp.: 74—75° (H. F., D.R.P. 52853; *Frdl.* **I**, 598).

Dioxynaphtyl-Phenylketon, Peridioxybenzonaphton $C_{17}H_{12}O_3$ = [Strukturformel: Naphtalin mit OH OH in Peristellung und $CO.C_6H_5$]. *B.* Aus 1,8-Dioxynaphtalin (Spl. Bd. II, S. 596), Benzoësäure und Chlorzink (LANGE, D.R.P. 126199; *C.* **1901** II, 1287). Aus 1,8-Dibenzoyldioxynaphtalin durch Erhitzen mit Nitrobenzol und Chlorzink auf 140—150° (L., D.R.P. 129035; *C.* **1902** I, 688). Aus 1,8-Dioxynaphtalin durch Erhitzen mit verdünntem Alkohol und Benzotrichlorid (Spl. Bd. II, S. 27) (L., D.R.P. 129036; *C.* **1902** I, 689). — Schmelzp.: 121—122°. Thonerdelack orange. — Das Diacetylderivat schmilzt bei 115—116°.

S. 256, Z. 2 v. o. statt: „58°" lies: „68°".
S. 256, Z. 24 v. u. statt: „203°" lies: „206°".

Tetraoxy-Phenylnaphtylketon, 2[2,3,4-Trioxybenzoyl]-3-Oxynaphtalin $C_{17}H_{12}O_5 = (OH)_3C_6H_2.CO.C_{10}H_6(OH)$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxynaphtoësäure(3) (Spl. Bd. II, S. 989) mit Pyrogallol (Spl. Bd. II, S. 611) und $ZnCl_2$ auf 145°, bis die Schmelze fest wird (NÖLTING, A. MEYER, *B.* **30**, 2594). — Gelbe Nadeln aus Eisessig, bezw. kleine gelbe Krystalle aus verdünntem Alkohol oder Aceton. Schmelzp.: 288° bis 289°. Leicht löslich in Aceton, weniger in Alkohol, unlöslich in Ligroïn, Benzol und Aether.

2. *Ketone $C_{18}H_{14}O$ (*S. 256—257*).

3) ***Anhydro-bis-β-Hydrindon*** $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>C:C<^{C_6H_4}_{CO}>CH_2$. *B.* Durch Kochen von β-Hydrindon (S. 130) oder Hydrindenglykolmonomethyläther (Spl. Bd. II, S. 672) mit verdünnter Schwefelsäure (HEUSLER, SCHIEFFER, *B.* **32**, 32). — *Darst.* Durch 2-tägiges Stehenlassen einer Lösung von 3,5 g β-Hydrindon in 20 ccm Methylalkohol, die mit 300 ccm Wasser und 10 ccm 10%iger Natronlauge versetzt ist (H., SCH.). — Krystalle aus $CHCl_3$. Schmelzp.: ca. 170°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

3. *Ketone $C_{19}H_{16}O$ (*S. 257*).

2) ***1,3-Dibenzalcyclopentanon(2)*** $C_6H_5.CH:C<^{CH_2.CH_2}_{CO}>C:CH.C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Cyclopentanon (Spl. Bd. I, S. 515), 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd, gelöst in Alkohol + Kalilauge (VORLÄNDER, HOBOHM, *B.* **29**, 1837). Aus 1-Benzalcyclopentanon(2) (S. 138), gelöst in Alkohol, Benzaldehyd und Natronlauge (V., H.). — Gelbe Nadeln (aus

siedendem Alkohol). Schmelzp.: 189°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol. Löst sich in Vitriolöl gelbroth. Nimmt direct 4 At. Brom auf.

1,3-Dianisalcyclopentanon(2) $C_{21}H_{20}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:C.CH_2.CH_2.C:CH.C_6H_4.O.CH_3$ (C und C durch CO verbunden). *B.* Analog dem 1,3-Dibenzalcyclopentanon(2) (V., H., *B.* **29**, 1838). — Gelbe Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 212°.

3) ***Phenäthyl-β-Naphtylketon, ω-Benzyl-β-Acetonaphton*** $C_{10}H_7.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$. Phenyldibromäthyl-Acetoxynaphtylketon, 2[2³-Phenyl-2²,2³-dibrompropanoyl]-1-Acetoxynaphtalin $C_{21}H_{16}O_3Br_2$ = [Naphtalinring mit O.CO.CH₃ und CO.CHBr.CHBr.C₆H₅]. *B.* Aus dem Acetat des 2-Benzalacetonaphtols(1) (S. 197) in CS_2-Lösung durch Brom (v. Kostanecki, *B.* **31**, 706). — Nadeln. Schmelzp.: 186—187°.

o-Aethoxyphenyldibromäthyl-Acetoxynaphtylketon, 2[2³-o-Aethoxyphenyl-2²,2³-dibrompropanoyl]-1-Acetoxynaphtalin $C_{23}H_{20}O_4Br_2 = [CH_3.CO.O]^1C_{10}H_6[CO.CHBr.CHBr.C_6H_4(O.C_2H_5)]^2$. Prismen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 155—156° (Alperin, v. K., *B.* **32**, 1038).

p-Methoxyphenyldibromäthyl-Acetoxynaphtylketon $C_{22}H_{18}O_4Br_2 = [CH_3.CO.O]^1C_{10}H_6[CO.CHBr.CHBr.C_6H_4(O.CH_3)]^2$. Nädelchen (aus $CHCl_3$ + Aether). Schmelzp.: 135,5° (Keller, v. K., *B.* **32**, 1035).

Methylen-m-p-dioxyphenyldibromäthyl-Acetoxynaphtylketon $C_{22}H_{16}O_5Br_2 = [CH_3.CO.O]^1C_{10}H_6[CO.CHBr.CHBr.C_6H_3:O_2:CH_2]^2$. Krystallkrusten. Schmelzp.: 160° (unter Gasentwickelung). Durch KOH entsteht Dioxy-α-naphtoflavon-Methylenäther (v. K., *B.* **31**, 708).

4. Ketone $C_{20}H_{18}O$.

1) ***2,4-Dibenzal-1-Methylcyclopentanon(3)*** $C_6H_5.CH:C.CO.C:CH.C_6H_5$ / $CH_2.CH.CH_3$. *B.* Aus Methylcyclopentanon(3), 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und Natriumäthylat (Wallach, *B.* **29**, 1601). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 149—151°.

2) ***1,3-Dibenzal-Cyclohexanon(2)*** $C_6H_5.CH:C<^{CO.C(:CH.C_6H_5)}_{CH_2 \quad - \quad CH_2}>CH_2$. *B.* Aus Cyclohexanon, Benzaldehyd und Natriumäthylat (Petrenko-Kritschenko, Arzibaschew, *B.* **29**, 2052). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 117°. Schwer löslich in Alkohol.

5. Ketone $C_{21}H_{20}O$.

1) ***1,3-Dibenzal-Cycloheptanon(2), Dibenzalsuberon*** $CH_2.CH_2.CH_2.CH_2$ / $C_6H_5.CH:C - CO - C:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Suberon und Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat (Wallach, *B.* **29**, 1600) oder von verdünnter, wässerig-alkoholischer Natronlauge (Vorländer, *B.* **30**, 2263). — Schmelzp.: 107°. Krystallisirt aus wässerigem Methylalkohol. Löslich in $CHCl_3$, Alkohol und Aether. Lösung in conc. Schwefelsäure orangeroth. Vereinigt sich mit Brom zu einem Tetrabromid (S. 187).

2) ***2,4-Dibenzal-1-Methylcyclohexanon(3)*** $C_6H_5.CH{=}C{-}CH.CH_3$ / $CO<\ \ >CH_2$ / $C_6H_5.CH{=}C{-}CH_2$. *B.* Aus Methylcyclohexanon(3), 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und Natriumäthylat (Wallach, *B.* **29**, 1597; Einhorn, Ehret, *A.* **295**, 182). — Nadeln aus Alkohol. Schwer löslich in Alkohol. Das Präparat aus activem Methylcyclohexanon (Spl. Bd. I, S. 517) (W.) schmilzt bei 126—128°, dasjenige aus inactivem (Spl. Bd. I, S. 518) (E., E.) bei 121—122°. Liefert bei der Reduction mittels 2%igen Natriumamalgams 1-Methyl-2,4-Dibenzylcyclohexanon(3) (S. 187) (Tétry, *Bl.* [3] **27**, 306).

L. *Ketone $C_nH_{2n-24}O$ (*S. 257—260*).

I. *Chrysoketon $C_{17}H_{10}O = \begin{matrix}C_{10}H_6\\ C_6H_4\end{matrix}>CO$ (*S. 257*).

B. Durch Einwirkung kalter, conc. Schwefelsäure auf o-β-Naphtylbenzoësäure oder 2-Phenylnaphtalincarbonsäure(1) (Gräbe, *B.* **33**, 681). — Bei der Einwirkung von KOH und NaOH entstehen o-β-Naphtylbenzoësäure und 2-Phenylnaphtalincarbonsäure(1) (G., *B.* **33**, 680). Geht bei der Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung (2%ig) in Diphtalylsäure über (G., Hönigsberger, *A.* **311**, 268).

2. *Ketone $C_{19}H_{14}O$ (*S. 257—258*).

4) ***2-Benzalacetonaphtalin*** $C_{10}H_7.CO.CH:CH.C_6H_5$. **2-Benzalacetonaphtol(1)** $C_{19}H_{14}O_2 = (HO)^1C_{10}H_6(CO.CH:CH.C_6H_5)^2$. *B.* 10 g Acetonaphtol und 6 g Benzaldehyd, in warmem Alkohol gelöst, werden mit 20 g 50%iger Natronlauge versetzt (v. Kostanecki, *B.* **31**, 706). — Orangerothe Blättchen. Schmelzp.: 125—126°. In conc. Schwefelsäure mit gelblichrother Farbe löslich.

Acetat $C_{21}H_{16}O_3 = CH_3.CO.O.C_{10}H_6.CO.CH:CH.C_6H_5$. Gelbe Täfelchen. Schmelzpunkt: 95—96° (v. K., *B.* **31**, 706).

2-Benzalacetonaphtol(4) *s. Hptw. Bd. III, S. 257, Z. 6—1 v. u.*

2-o-Aethoxybenzalacetonaphtol(1) $C_{21}H_{18}O_3 = (HO)^1C_{10}H_6(CO.CH:CH.C_6H_4.O.C_2H_5)^2$. *B.* Aus 2-Acetonaphtol(1) und Aethyläthersalicylaldehyd (Alperin, v. K., *B.* **32**, 1038). — Orangerothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 154—155°. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle dunkelroth.

Acetat $C_{23}H_{20}O_4 = C_{21}H_{17}O_3(CO.CH_3)$. Hellorange Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 125—126° (A., v. K., *B.* **32**, 1038).

2-p-Methoxybenzalacetonaphtol(1) $C_{20}H_{16}O_3 = (HO)^1C_{10}H_6(CO.CH:CH.C_6H_4.O.CH_3)^2$. *B.* Aus 2-Acetonaphtol(1) und Anisaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von NaOH (Keller, v. K., *B.* **32**, 1035). — Orange Nadeln aus Benzol oder Eisessig. Schmelzp.: 158°. Lösung in conc. Schwefelsäure gelblichroth.

Acetat $C_{22}H_{18}O_4 = C_{20}H_{15}O_3(CO.CH_3)$. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 96° (K., v. K., *B.* **32**, 1035).

2-Methylendioxybenzalacetonaphtol(1), Piperonalacetonaphtol(1) $C_{20}H_{14}O_4 = (HO)^1C_{10}H_6(CO.CH:CH.C_6H_3:O_2:CH_2)^2$. *B.* Durch Paarung von Piperonal mit dem 2-Acetonaphtol(1) (v. K., *B.* **31**, 708). — Hellrothe Nadeln. Schmelzp.: 154—155°. Löslich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe.

Acetat $C_{22}H_{16}O_5 = CH_3.CO.O.C_{10}H_6.CO.CH:CH.C_6H_3:O_2:CH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129—130° (v. K., *B.* **31**, 708).

3. *Ketone $C_{20}H_{16}O$ (*S. 258*).

2) *Das im Hptw. Bd. III an dieser Stelle beschriebene* ****Triphenyläthanon*** *ist identisch mit* ***Triphenylvinylalkohol,*** *s. Hptw. Bd. II, S. 1094 u. Spl. Bd. II, S. 669.*

Chlorderivat, Diphenylbenzoylchlormethan $C_{20}H_{15}OCl = (C_6H_5)_2CCl.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die warme Ligroïnlösung des Triphenylvinylalkohols (Gardeur, *C.* **1897** II, 661). — Gelbliches Oel. Wird von Wasser sofort in Phenylbenzoïn (s. u.) übergeführt.

***Diphenylbenzoylbrommethan** $C_{20}H_{15}OBr = (C_6H_5)_2CBr.CO.C_6H_5$ (*S. 258, Z. 14 v. o.*). Giebt mit benzoësaurem Silber, auf 200° erhitzt, das Benzoat des Phenylbenzoïns (s. u.). Wird von Zinkstaub + Eisessig zu Triphenylvinylalkohol und weiter zu Triphenyläthanol (Spl. Bd. II, S. 669) reducirt (G., *C.* **1897** II, 661).

***Verbindungen** $C_{20}H_{16}O_2$ (*S. 258*). a) ***Diphenylbenzoylcarbinol, Phenylbenzoïn** $(C_6H_5)_2C(OH).CO.C_6H_5$ (*S. 258, Z. 18 v. o.*). *B.* Aus Benzil (S. 221), Brombenzol (Spl. Bd. II, S. 30) und Natrium in ätherischer Lösung (Acree, *A.* **308**, 291). Bei der Einwirkung von Wasser auf Diphenylbenzoylchlormethan (s. o.) (Gardeur, *C.* **1897** II, 661). — *Darst.* Durch Erhitzen von Diphenylbenzoylbrommethan (s. o.) mit benzoësaurem Silber auf 200° stellt man den Benzoëester dar und verseift den letzteren mit alkoholischer Kalilauge (G.). Durch ¼-stdg. Kochen der Lösung von 6 g Triphenylvinylalkohol in 25 g Eisessig mit 9 g conc. Salpetersäure (H. Biltz, *B.* **32**, 655). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 83° (A.); 84—85° (B.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Wasser und Ligroïn. Wird von $SnCl_2$ in Alkohol zu Triphenylvinylalkohol (B.), von Zn + Eisessig zu Triphenyläthandiol (Spl. Bd. II, S. 675) reducirt (G.). Wird durch alkoholische Kalilauge in Benzhydrol (Spl. Bd. II, S. 656) und Benzoësäure gespalten (A.).

Aethyläther $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(O.C_2H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Bei 12.-stdg. Kochen von 2 g Triphenylvinylalkohol mit 3,5 g $NH_3O.HCl$ und 30 g absolutem Alkohol (Biltz, *B.* **29**, 2080; *A.* **296**, 249). — Rhombische Prismen aus Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit sehr verdünnter alkoholischer Natronlauge in Benzoësäure und Benzhydroläthyläther (Spl. Bd. II, S. 657). Verbindet sich weder mit NH_3O noch mit Phenylhydrazin. Wird durch Jod- und Bromwasserstoff gespalten unter Rückbildung von Triphenylvinylalkohol. Giebt keine Ketonreactionen.

Benzoat $C_{27}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(O.CO.C_6H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Beim 24-stdg. Erhitzen von Diphenylbenzoylbrommethan (s. o.) mit benzoësaurem Silber im Rohr auf 200° (G., *C.* **1897** II, 661). — Nadeln aus (Alkohol und Eisessig). Schmelzp.: 169°.

Hydrazon $C_{20}H_{18}ON_2 = (C_6H_5)_2C(OH).C(C_6H_5):N.NH_2$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von Phenylbenzoïn mit Hydrazinhydrat in Alkohol auf 100° (B., *B.* **32**, 656). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 167—168°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heissem Xylol.

m-Nitrobenzalderivat des **Hydrazons** $C_{27}H_{21}O_3N_3 = (C_6H_5)_2C(OH).C(C_6H_5):N.N:CH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch 1½-stdg. Erhitzen von Phenylbenzoïnhydrazon (s. o.) mit m-Nitrobenzaldehyd (S. 10) auf 130—140° (H., *B.* **32**, 656). — Hellgelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

b) *p-Desylphenol $HO.C_6H_4.CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$ (*S. 258*). *Darst.* Man erhitzt 20 g Benzoïn (S. 163), 9 g Phenol und 80 g 73%ige Schwefelsäure 20 Minuten auf 120—150° (Japp, Meldrum, *Soc.* **75**, 1037).

4) ***p-Benzoyldiphenylmethan*** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 15 g $AlCl_3$ in ein siedendes Gemisch aus 25 g p-Benzoylbenzylbromid (S. 161) und 250 g Benzol (Bourcet, *Bl.* [3] **15**, 948). — Rhombische Krystalle (aus 1 Vol. Chloroform + 10 Vol. Alkohol). Schmelzp.: 157°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, Aether und Aceton, sehr leicht in Chloroform und Benzol.

4. *Ketone $C_{21}H_{18}O$ (*S. 258—260*).

2) ****γ-Benzyldesoxybenzoïn*** $C_6H_5.CO.CH(CH_2.C_6H_5).C_6H_5$ (*S. 259—260*). *B.* Beim Erhitzen von Benzoïn (S. 163) oder Desoxybenzoïn (S. 162) mit festem Aetzkali auf 240° bis 250° neben anderen Producten (Knoevenagel, Arndts, *B.* **35**, 1989). Durch Reduction von Benzaldesoxybenzoïn (S. 200) mit Natrium in Alkohol (Klingemann. *A.* **275**, 65). — Schmelzp.: 118°. Kp_{15}: 210—220°.

*Chlorbenzyl-Desoxybenzoïn $C_{21}H_{17}OCl = C_6H_5.CHCl.CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$ (*S. 259*). a) *α-Derivat (*S. 259*). *B.* Beim Einleiten von HCl-Gas in ein äquimolekulares Gemisch von Benzaldehyd und Desoxybenzoïn (S. 162) ({Klages, Knoevenagel, *B.* **26**, 447}; Stobbe, Niedenzu, *B.* **34**, 3897); daneben entstehen Benzamaron (S. 241) und Isobenzaldesoxybenzoïn (S. 200). — Bei der Einwirkung von HCl-Gas auf die benzolische Lösung von Benzaldesoxybenzoïn (S. 200) oder von Isobenzaldesoxybenzoïn (St., N., *B.* **34**, 3908). — Schmelzp.: 172—172,5°.

b) *β-Derivat (*S. 259*) dürfte ein Gemisch sein (vgl. St., N., *B.* **34**, 3912).

S. 259, Z. 23 v. u. statt: „145" lies: „165".

*Dibrom-Benzyldesoxybenzoïn, Dibromid des Benzaldesoxybenzoïns $C_{21}H_{16}OBr_2 = C_6H_5.CHBr.CBr(C_6H_5).CO.C_6H_5$ (*S. 259, Z. 17 v. u.*). *B.* Bei der Einwirkung von Brom in Gegenwart von etwas Jod auf die Lösung von Isobenzaldesoxybenzoïn (S. 200) in CS_2 (St., N., *B.* **34**, 3906).

4a. Ketone $C_{22}H_{20}O$.

1) ***ω,ω-Dibenzylacetophenon*** $(C_6H_5.CH_2)_2CH.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon (10 g) (S. 90—91), Benzylchlorid (10 g) und gepulvertem KHO (20 g) bei 160—170° (Nef, *A.* **310**, 322). — Farblose Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 78°.

2) ***1,3,4-Triphenylbutanon(2), Benzyl-Diphenylaceton*** $C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5).CO.CH_2.C_6H_5$. 4-Chlorderivat, Chlorbenzyl-Diphenylaceton $C_{22}H_{19}OCl = C_6H_5.CHCl.CH(C_6H_5).CO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Man leitet Salzsäuregas in ein molekulares Gemenge von Benzaldehyd und Dibenzylketon (S. 170) (Goldschmiedt, Knöpfer, *M.* **19**, 420). — Krystalle. Schmelzp.: 143°. Spaltet sich beim Erhitzen in Stilben (Spl. Bd. II, S. 117) und Phenylessigsäurechlorid (Spl. Bd. II, S. 813). Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali entsteht eine Säure $C_{22}H_{20}O_2$ (Triphenylbuttersäure?) (Spl. Bd. II, S. 880) und das 1,2,4-Triphenylbuten(1)-on(3) (S. 200), bezw. die ihm isomere Verbindung $C_{22}H_{18}O$ vom Schmelzp.: 162—163° (s. u.) (G., K., *M.* **20**, 734).

Verbindung $C_{22}H_{18}O$. *B.* Wird gewöhnlich bei der Behandlung von Chlorbenzyldiphenylaceton (s. o.) mit alkoholischem Kali erhalten (G., K., *M.* **20**, 742). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 162—163°.

1,3,4-Triphenylbutanol(4)-on(2), Oxybenzyl-Diphenylaceton $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5).CO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1,2,4,5-Tetraphenylpentandiol(1,5)-on(3) (S. 205) auf 150° oder beim Kochen der Lösung dieses Ketons in Benzol (Goldschmiedt, Knöpfer, *M.* **20**, 752). Aus Dibenzylketon (S. 170) und Benzaldehyd bei Einwirkung conc. Kalilauge (G., K.). — Schmelzp.: 97°.

Oxim $C_{22}H_{21}O_2N = C_{22}H_{20}O(:N.OH)$. Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 140° (G., K., *M.*, **20**, 753).

6. Ketone $C_{24}H_{24}O$.

1) ***Dibenzylidenmenthenon*** $C_{10}H_{12}O(:CH.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Condensation von Menthen(3)-on(5) (Spl. zu Bd. III, S. 511) mit Benzaldehyd mittels Natriumäthylats (WALLACH, *A.* **305**, 273). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp: 129—130°.

2) ***Desylcymol, Cymyldesoxybenzoïn*** $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5)C_6H_3(CH_3)[CH(CH_3)_2]$. **Desylthymol** $C_{24}H_{24}O_2 = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OH)$. *B.* 20 g Benzoïn (S. 163) und 40 g Thymol (Spl. Bd. II, S. 463) werden zusammengeschmolzen und mit 80 g 73%iger Schwefesäure 20 Minuten auf 150—170° erhitzt; daneben entsteht 1,2-Diphenyl-3-Methyl-6-Isopropylcumaron (Spl. zu Bd. III, S. 730) (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1037). — Blätter aus Alkohol-Petroleumäther. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroleumäther.

Acetat $C_{26}H_{26}O_3 = C_{24}H_{23}O_2(C_2H_3O)$. *B.* Aus Desylthymol (s. o.) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (J., M., *Soc.* **75**, 1038). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 110°.

M. *Ketone $C_nH_{2n-26}O$ (*S. 260—262*).

2. *Ketone $C_{20}H_{14}O$ (*S. 260—261*).

1) ***9-Phenylanthron(10)*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{CO}>C_6H_4$ (*S. 260—261*). **9-Chlorderivat** $C_{20}H_{13}OCl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl(C_6H_5)}{CO}>C_6H_4$. *B.* Aus Diphenylphtalid (Spl. Bd. II, S. 1019) und PCl_5 (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 876). — Prismen. Schmelzp.: 164°. Liefert mit Benzol + $AlCl_3$ 9,9-Diphenylanthron(10) (S. 205).

***9-Oxyderivat, Phenyloxanthranol** $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(C_6H_5)}{CO}>C_6H_4$ (*S. 260*). Liefert mit Benzol + conc. Schwefelsäure 9,9-Diphenylanthron (S. 205) (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 878).

Tetramethyldiamino-Phenyloxanthranol $C_{24}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)[C_6H_4.N(CH_3)_2]}{CO}>C_6H_3.N(CH_3)_2$. *B.* Man oxydirt eine Lösung des Oktomethyltetraamino-Bisphenylanthranols ((Spl. Bd. II, S. 678) in verdünnten Mineralsäuren mittels $K_2Cr_2O_7$ (1 Mol.-Gew. Sauerstoff auf 1 Mol.-Gew. Bisanthranol) oder besser noch mit $FeCl_3$-Lösung (H., G., *C. r.* **125**, 286; *Bl.* [3] **25**, 320). — Gelblichweisse Nadeln. Schmelzpunkt: 213°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Nitrobenzol, schwer in Alkohol, Aether, Benzol und Toluol. Löst sich in kalter, conc. Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe. — Chlorhydrat. Blauer Farbstoff, dessen Lösung leicht entfärbt wird unter Abscheidung der Base. — Chlorzinkdoppelsalz. Nadeln mit bronzefarbenem Reflex.

S. 261, Z. 21 v. o. statt: „200°" lies: „260°".
S. 261, Z. 27 v. u. statt: „$C_{30}H_{10}Br_4O_4$" lies: „$C_{20}H_{10}Br_4O_4$".
S. 261, Z. 20 v. u. statt: „200°" lies: „260°".

2) ***Benzylfluorenon*** CO (Fluorenon mit $CH_2.C_6H_5$) ***oder Benzoylfluoren*** CH_2 (Fluoren mit $CO.C_6H_5$).

Oxyderivat, „Benzhydrylfluorenon" $C_{20}H_{14}O_2 = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_3.CH(OH).C_6H_5}$ oder $CH(OH)<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_3.CO.C_6H_5}$. *B.* In geringer Menge neben „Benzhydrylfluorenol" aus 4-Benzoylfluorenon (S. 238) durch Natriumamalgam (GÖTZ, *M.* **23**, 40). — *Darst.* Aus Benzhydrylfluorenol durch $KMnO_4$ in kaltem Eisessig (G.). — Gelbe Schüppchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 126°. Giebt mit conc. Schwefelsäure eine rothgrünfluorescirende Lösung.

Acetat $C_{22}H_{16}O_3 = C_{20}H_{13}O(C_2H_3O_2)$. Schwachgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 121° (G., *M.* **23**, 42).

3. *Ketone $C_{21}H_{16}O$ (*S. 261—262*).

2) ****Benzaldesoxybenzoïne*** $C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CO.C_6H_5$ (*S. 261—262*). a) *Benzaldesoxybenzoïn vom Schmelzp.: 101—102° (*S. 261, Z. 8 v. u.*). *B.* Bei der Destillation von Benzamaron (S. 241) neben Isobenzaldesoxybenzoïn (s. u.) (Klingemann, *A.* **275**, 59; vgl. Stobbe, Niedenzu, *B.* **34**, 3900). — Farblose, monokline (Busz) Prismen. Schmelzpunkt: 101—102° (K.). Flüchtig mit Benzol- und Petroleumäther-Dämpfen. Wird durch Erhitzen, durch Kochen der mit etwas Jod versetzten benzolischen Lösung, sowie durch HCl theilweise in Isobenzaldesoxybenzoïn umgelagert. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Benzoësäure, p-Nitrobenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 774) und p-Nitrobenzil (Hptw. Bd. III, S. 282). Durch Anlagerung von HCl entsteht Chlorbenzyldesoxybenzoïn (S. 198). Löst sich in conc. Schwefelsäure mit orangerother Farbe; wird die Lösung nach einigen Tagen mit Wasser verdünnt, so entsteht eine farblose Flüssigkeit ohne Niederschlag (St., N., *B.* **34**, 3897). Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Beim Kochen mit Natriumäthylat entsteht Amarsäure (Hptw. Bd. II, S. 1725).

b) Isobenzaldesoxybenzoïn. *B.* Bei der Einwirkung von HCl-Gas auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Desoxybenzoïn (S. 162), neben anderen Verbindungen (St., N., *B.* **34**, 3897). Entsteht neben Benzaldesoxybenzoïn (s. o.) bei der Destillation von Benzamaron (Kl., *A.* **275**, 64; vgl. St., N.). — Krystallisirt aus Alkohol und anderen Flüssigkeiten bei raschem Abkühlen in farblosen Nadeln, die sich bei längerem Stehen in gelbe, monokline (Busz, *A.* **275**, 62) Säulen verwandeln. Beide Formen schmelzen bei 88—89°. Leichter löslich als das Isomere. Flüchtig mit Benzol- und Petroleumäther-Dämpfen. Wird durch Erhitzen, durch Sieden der mit etwas Jod versetzten benzolischen Lösung, durch Belichtung der letzteren, sowie durch Einwirkung von HCl theilweise in Benzaldesoxybenzoïn vom Schmelzp.: 101—102° umgewandelt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Benzoësäure, p-Nitrobenzoësäure und p-Nitrobenzil. Reagirt mit Brom, sowie mit HCl schwerer als das Isomere, liefert aber dieselben Additionsproducte wie dieses. Beim Kochen mit Natriumäthylat entsteht Amarsäure. Mit Desoxybenzoïn und Natriumäthylat in Alkohol entsteht erst beim Kochen Benzamaron, während dieses aus Benzaldesoxybenzoïn schon in der Kälte entsteht. Mit Phenylhydrazin entsteht bei 12-stdg. Kochen in Alkohol das Phenylhydrazon des Benzaldesoxybenzoïns (Hptw. Bd. IV, S. 779, Z. 8 v. o.). Löst sich in conc. Schwefelsäure mit purpurrother Farbe, die nach wenigen Secunden in Violett, später in Dunkelgrün umschlägt. Auf Zusatz von Wasser entsteht eine orangerothe Lösung.

3) ****Methylphenylanthron*** $CH_3.C_6H_3<^{CH(C_6H_5)}_{CO}>C_6H_4$ (*S. 262*). ***Methylphenylanthranolon** $C_{21}H_{16}O_2$ (*S. 262*). b) *6-Methyl-9-Phenylanthranol(9)-on(10):

CH_3-substituted ring structure with $C(OH)(C_6H_5)$ and CO bridging two benzene rings

(*S. 262, Z. 14 v. o.*). Weisse Nadeln. Schmelzp.: 216°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether, Benzol, Toluol und Eisessig, löslich in conc. Schwefelsäure mit violettrother Farbe (Guyot, *Bl.* [3] **17**, 980).

4) ***ms-Dihydroanthraphenon*** $C_6H_4<^{CH(CO.C_6H_5)}_{CH_2}>C_6H_4$. *B.* Durch Reduction von α-Anthraphenon (S. 202), sowie Nitro-α-Anthraphenon (S. 202) mit Zinkstaub in Eisessig (Lippmann, Keppich, *B.* **33**, 3090). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 101°. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird von Chromsäure in Eisessig zu Anthrachinon (Hptw. Bd. III, S. 406) oxydirt.

5) ***9-Benzylanthron(10)*** $C_6H_4<^{CH(CH_2.C_6H_5)}_{CO}>C_6H_4$. **Dibromderivat, Dehydrobenzyloxanthranolbromid** $C_{21}H_{14}OBr_2 = C_6H_4<^{CBr(CHBr.C_6H_5)}_{CO}>C_6H_4$ *s. Hptw. Bd. III, S. 245.*

Benzyloxanthranol $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_4<^{C(C_7H_7)(OH)}_{CO}>C_6H_4$ *und Derivate s. Hptw. Bd. III, S. 245.*

Anhydrid des **Tetraoxydibromderivats** *s. Benzoïngelbdibromid, S. 202.*

4. Ketone $C_{22}H_{18}O$.

1) ***1,2,4-Triphenylbuten(1)-on(3)*** $C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CO.CH_2.C_6H_5$ (zur Constitution vgl.: Goldschmiedt, Krczmar, *M.* **22**, 668). *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Chlorbenzyldiphenylaceton $C_{22}H_{19}OCl$ (S. 198) (G., Knöpfer, *M.* **20**, 735). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 86°. Löslich in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Addirt kein Brom.

Oxim $C_{22}H_{19}ON = C_{22}H_{18}:N.OH$. Glasige Prismen. Schmelzp.: 158° (G., Kn., *M.* **20**, 741).

2) ***Methyltolylanthron*** $C_6H_4<{CH(C_6H_4.CH_3) \atop CO}>C_6H_3.CH_3$. **Methyltolyloxanthranol** $C_{22}H_{18}O_2 = C_6H_4<{C(OH)(C_6H_4.CH_3) \atop CO}>C_6H_3.CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Tolylmethylanthranol (Spl. Bd. II, S. 544), in Eisessig gelöst, mit $K_2Cr_2O_7$ oder CrO_3 (Guyot, *Bl.* [3] **17**, 975; Limpricht, *A.* **299**, 291). — Weisse Nadeln (aus siedendem Toluol). Schmelzp.: 206° (G.); 207° (L.). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (G.).

Acetat $C_{24}H_{20}O_3 = C_{22}H_{17}O_2(C_2H_3O)$. Rothe Krystallwarzen. Erweicht bei 50°, ist bei 87° völlig geschmolzen (L.).

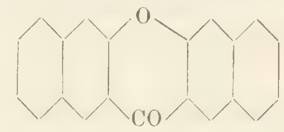
N. *Ketone $C_nH_{2n-28}O$ (*S. 262—264*).

I. *Ketone $C_{21}H_{14}O$ (*S. 262—263*).

2) ****β, β-Dinaphtylketon*** $(C_{10}H_7)_2CO$ (*S. 262—263*). ***Dinaphtylenketonoxyd** $C_{21}H_{12}O_2 = CO<{C_{10}H_6 \atop C_{10}H_6}>O$ (*S. 262—263*).

S. 263, Z. 15 v. o. statt: „Dinaphtylketonoxyddisulfonsäure" lies: „Dinaphtylketonoxydsulfonsäure".

c) *γ-Dinaphtylenketonoxyd, γ-Dinaphtoxanthon (*S. 263*):



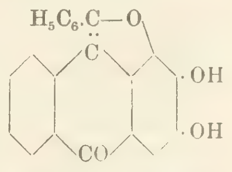
B. Durch $10^1/_2$-stdg. Sieden von 2-Oxynaphtoësäure(3)-Phenylester; das Reactionsproduct wird zuerst mit verdünnter Natronlauge behandelt und dann destillirt (Strohbach, *B.* **34**, 4144).

3) ****Diphenylindon*** $C_6H_4<{C(C_6H_5) \atop CO}>C.C_6H_5$ (*S. 263*). *B.* {Entsteht, neben Triphenylacrylsäure} und Triphenylacrylsäuremethylester (Dahl, *B.* **29**, 2842); {beim Erhitzen .... (V. Meyer, *B.* **28**, 2787)}; V. M., Weil, *B.* **30**, 1281). Aus Triphenylacrylsäure oder „o-Diphenylvinylbenzoësäure" (Spl. Bd. II, S. 880) durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 200° (V. M., W.). — Giebt mit NaOH geschmolzen eine Säure $C_{21}H_{16}O_2$, vermuthlich o-Diphenylvinylbenzoësäure. Beim Erhitzen mit rothem Phosphor + Jodwasserstoffsäure auf 155° entsteht 1,1,2-Triphenylpropan (Spl. Bd. II, S. 128).

4) ***9-Benzalanthron(10)*** $C_6H_4<{C(:CH.C_6H_5) \atop CO}>C_6H_4$. *Diese Verbindung ist im Hptw. Bd. III, S. 245 als* **Dehydrobenzyloxanthranol** *beschrieben.*

Monobrom-, Monoamino- *und* **Aethoxy-Derivat** *s. Hptw. Bd. III, S. 245, Z. 23, 13 u. 10 v. u.*

Anhydrid des Tetraoxyderivates, Benzoïngelb $C_{21}H_{12}O_4$ =



B. Durch 24-stdg. Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf ein Gemisch von Benzoïn (S. 163) und Gallussäure (Spl. Bd. II, S. 1110) bei 0—5° (Bohn, Gräbe, *B.* **31**, 2976; vgl. D.R.P. 95739; *C.* **1898** I, 870). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol und Essigsäure). Zersetzt sich bei 250° unter Verkohlung und Sublimation von Benzoësäure. Schwer löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure gelb mit intensiv grüner Fluorescenz. Löst sich in Soda schwierig mit gelber, in Natronlauge leicht mit rother Farbe. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen (Spl. Bd. II, S. 121). Wird beim Erwärmen mit Salpetersäure in Benzoësäure und Phtalsäure zerlegt. Zersetzt sich in der Natronschmelze bei 200—250° unter Bildung von Benzoësäure. Addirt Brom zu einem Dibromid (S. 202). Reagirt nicht mit Hydroxylamin. Liefert beim Kochen mit Nitrobenzol oder Naphtalin eine Verbindung $(C_{21}H_{10}O_3)_x$ (s. u.). — $C_{21}H_{10}O_4Pb$. Rother Niederschlag. Unlöslich in Alkohol und Wasser.

Verbindung $(C_{21}H_{10}O_3)_x$. *B.* Durch Kochen von Benzoïngelb (s. o.) mit Nitrobenzol (oder Naphtalin) (G., *B.* **31**, 2978). — Gelbbraune Nadeln, in viel siedendem Phenol mit orangerother Farbe löslich, in Alkalien unlöslich. Die blaue Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt intensiv roth.

Diacetylbenzoïngelb $C_{25}H_{16}O_6 = C_{21}H_{10}O_2(O.CO.CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 237°. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak Benzoïngelb zurück (G., *B.* **31**, 2976).

Benzoïngelbdibromid $C_{21}H_{12}O_4Br_2$ =
B. Aus Benzoïngelb und Brom in $CHCl_3$ (G., *B.* **31**, 2977). — Rothe Krystalle aus Eisessig. Wird bei 150° gelbroth. Schmelzp.: 221—222° (unter Zersetzung). Lösung in Alkali roth. Wird von Alkohol unter Bildung einer schmutzig grünbraunen Lösung zersetzt.

$H_5C_6.CBr.O$ / —CBr— / ·OH / —CO— / ·OH

5) ***Anthraphenone*** $C_6H_5.CO.C_{14}H_9$. *B.* Bei der Condensation des Anthracens (Spl. Bd. II, S. 121) mit Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ entstehen drei isomere Verbindungen, deren $AlCl_3$-Doppelverbindungen in CS_2 verschieden leicht löslich sind (PERRIER, *B.* **33**, 816; vgl. LIPPMANN, FLEISSNER, *B.* **32**, 2249; L., KEPPICH, *B.* **33**, 3087).

a) α-Phenylanthrylketon, meso-Benzoylanthracen $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO.C_6H_5)}{CH}>C_6H_4$.
B. Durch 76-stdg. Erwärmen von 96 g (blaustichigem) Anthracen mit 82 g Benzoylchlorid, 72 g $AlCl_3$ und 8 g $AlCl_3.6H_2O$ in 1000 g CS_2 (L., K., *B.* **33**, 3087). — *Darst.* Eine Lösung von 190 g blaustichigem Anthracen und 200 g Benzoylchlorid in 1900 g CS_2 wird nach Zusatz von 5 g Zinkstaub bis zum Aufhören der HCl-Entwickelung (ca. 480 Stdn.) im Sieden erhalten; dann wird der CS_2 abdestillirt, der getrocknete Rückstand mit Natronlauge gekocht, mit Wasser extrahirt und das Unlösliche aus Xylol umkrystallisirt; Ausbeute 234 g (L., POLLAK, *B.* **34**, 2766). — Citronengelbe, monokline (v. LANG) Nadeln aus Essigester. Schmelzp.: 148° (L., K.); 143° (P.). Wird von Chromsäure zu Anthrachinon (Hptw. Bd. III, S. 406) und Benzoësäure oxydirt, von Zinkstaub in Eisessig zu Dihydroanthraphenon (S. 200) reducirt.

b) β-Phenylanthrylketon. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 75° (P.).

c) γ-Phenylanthrylketon. Weisse Schuppen. Schmelzp.: 203°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Toluol (P.).

Nitro-α-Anthraphenon $C_{21}H_{13}O_3N = C_{21}H_{13}O(NO_2)$. *B.* Durch Einwirkung von Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes meso-Benzoylanthracen (s. o.) (LIPPMANN, KEPPICH, *B.* **33**, 3090). — Goldgelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 174°. Bei der Oxydation entsteht Anthrachinon (Hptw. Bd. III, S. 406). Wird von Zinkstaub + Eisessig zu Dihydroanthraphenon (S. 200) reducirt.

2. *Ketone $C_{24}H_{20}O$ (*S. 263—264*).

1) ****2,3,4-Triphenyl-Cyclohexen(1)-on(6)*** $C_6H_5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 — CO}{CH(C_6H_5).C(C_6H_5)}>CH$ (*S. 263*). *B.* {.... (KNOEVENAGEL, VIETH, ...}; D.R.P. 73793; *Frdl.* **III**, 893).
S. 263, Z. 14 v. u. statt: „175°“ lies: „218°“.

2) ****Iso-2,3,4-Triphenyl-Cyclohexen(1)-on(6)*** (*S. 263*). *B.* {.... (KNOEVENAGEL, VIETH, ...}; D.R.P. 73793; *Frdl.* **III**, 893).

3) ****1,2,3-Triphenyl-Cyclohexen(3)-on(5)*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CH \quad CH_2 \quad CO}{C_6H_5.CH.C(C_6H_5):CH}$ (*S. 263—264*).

*Oxim des 1,2,3-Triphenyl-Cyclohexen(3)-ol(2)-ons(5) $C_{24}H_{21}O_2N$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CH \quad CH_2 \quad C:N.OH}{C_6H_5.C(OH).C(C_6H_5):CH}$ (*S. 264*). *Die im Hptw. Bd. III, S. 264, Z. 6 v. o. aufgeführte Verbindung von Smith ist die* Doppelverbindung des Oxims mit Alkohol $C_{24}H_{21}O_2N + 2C_2H_6O$ (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **33**, 855). — Verbindung mit Glycerin $C_{24}H_{21}O_2N + 1^1/_2 C_3H_8O_3$ (P.-KR.). — Verbindung mit Essigsäure $C_{24}H_{21}O_2N + 3C_2H_4O_2$ (P.-KR.). — Verbindung mit Anilin $C_{24}H_{21}O_2N + 2C_6H_7N$ (P.-KR.). — Verbindung mit Aceton $C_{24}H_{21}O_2N + 3C_3H_6O$ (P.-KR.).

O. *Ketone $C_nH_{2n-30}O$ (*S. 264*).

2. 1,2-Diphenyl-3-Benzal-Cyclopenten(5)-on(4) $C_{24}H_{18}O$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.C{=}CH}{C_6H_5.CH.C:CH.C_6H_5}>CO$.

B. Beim Kochen von Benzylidenanhydroacetonbenzil (s. u.) mit rauchender Jodwasserstoffsäure (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **75**, 1023). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 182°.

2-Oxyderivat, Benzal-Anhydroacetonbenzil $C_{24}H_{18}O_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.C{=}CH}{C_6H_5.C(OH)C:CH.C_6H_5}>CO$.
B. Ein Gemisch von 5 g Anhydroacetonbenzil (S. 189) mit 2,5 g Benzaldehyd oder von 5 g

Acetonbenzil (Hptw. Bd. III, S. 299) mit 2 g Benzaldehyd wird mit 60 ccm absolutem Alkohol, welcher 0,25 g KOH enthält, 14 Tage stehen gelassen (J., F., *Soc.* **75**, 1023, 1026). — Gelbe, sechsseitige Blätter. Schmelzp.: 230°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Giebt mit Jodwasserstoffsäure eine Verbindung $C_{24}H_{17}O$ (s. o.) (wahrscheinlich Diphenylbenzalcyclopentenon).

3. 1-Methyl-2,3-Diphenyl-4-Benzalcyclopenten(1)-on(5) $C_{25}H_{20}O$ =

$C_6H_5.C:C(CH_3)$
$C_6H_5.CH.C(:CH.C_6H_5)$ >CO.

3-Oxyderivat, Benzal-α-Methylanhydroacetonbenzil $C_{25}H_{20}O_2$ =
$C_6H_5.C{=}C(CH_3)$
| >CO
$C_6H_5.C(OH).C:CH.C_6H_5$
. *B.* Aus α-Methylanhydroacetonbenzil (S. 192) und Benzaldehyd durch alkoholische Kalilauge (Japp, Meldrum, *Soc.* **79**, 1030). — Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 225°.

4. 1-Aethyl-2,3-Diphenyl-4-Benzalcyclopenten(1)-on(5) $C_{26}H_{22}O$ =

$C_6H_5.C:C(C_2H_5)$
$C_6H_5.CH.C(:CH.C_6H_5)$ >CO.

3-Oxyderivat, Benzal-α-Aethylanhydroacetonbenzil $C_{26}H_{22}O_2$ =
$C_6H_5.C{=}C(C_2H_5)$
| >CO
$C_6H_5.C(OH).C:CH.C_6H_5$
. *B.* Aus α-Aethylanhydroacetonbenzil (S. 193) und Benzaldehyd durch alkoholische Kalilauge (Japp, Meldrum, *Soc.* **79**, 1039). — Nadeln. Schmelzp.: 178° (sintert bei 162—166°).

5. Ketone $C_{27}H_{24}O$.

1) ***1,2-Diphenyl-3-Cuminalcyclopenten(5)-on(4)***
$C_6H_5.C{=}CH$
| >CO
$C_6H_5.CH.C:CH.C_6H_4.C_3H_7$
. 2-Oxyderivat, Cuminal-Anhydroacetonbenzil $C_{27}H_{24}O_2$ =
$C_6H_5.C{=}CH$
| >CO
$C_6H_5.C(OH).C:CH.C_6H_4.C_3H_7$
. *B.* 5 g Anhydroacetonbenzil (S. 189), 3 g Cuminaldehyd (S. 43), 0,25 g Kali und 60 ccm absoluter Alkohol werden 10 Tage stehen gelassen (Japp, Findlay, *Soc.* **75**, 1023). — Gelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 148°.

2) ***1-n-Propyl-2,3-Diphenyl-4-Benzalcyclopenten(1)-on(5)***
$C_6H_5.C{=}C(C_3H_7)$
$C_6H_5.CH.C(:CH.C_6H_5)$ >CO. 3-Oxyderivat, Benzal-α-n-Propylanhydroacetonbenzil
$C_{27}H_{24}O_2$ =
$C_6H_5.C{=}C(C_3H_7)$
| >CO
$C_6H_5.C(OH).C:CH.C_6H_5$
. *B.* Aus α-n-Propylanhydroacetonbenzil (S. 193—194) und Benzaldehyd (Japp, Meldrum, *Soc.* **79**, 1040). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 166°.

6. 1-n-Amyl-2,3-Diphenyl-4-Benzalcyclopenten(1)-on(5) $C_{29}H_{28}O$ =

$C_6H_5.C{=}C(C_5H_{11})$
$C_6H_5.CH.C(:CH.C_6H_5)$ >CO. 3-Oxyderivat, Benzl-α-n-Amylanhydroacetonbenzil
$C_{29}H_{28}O_2$ =
$C_6H_5.C{=}C(C_5H_{11})$
| >CO
$C_6H_5.C(OH).C:CH.C_6H_5$
. *B.* Aus α-Amylanhydroacetonbenzil (S. 194) und Benzaldehyd durch Kalilösung (Japp, Meldrum, *Soc.* **79**, 1042). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 156°.

P. *Ketone $C_nH_{2n-32}O$ (*S. 264—266*).

3. *Ketone $C_{26}H_{20}O$ (*S. 264—265*).

1) *α-***Benzpinakolin, Tetraphenyläthylenoxyd** (*S. 264—265*). Monoklin (Deeke). Schmelzp.: 203° (corr.). Einwirkung von HNO_3: Biltz, *A.* **296**, 237. Mit Fuselöl + Natrium entsteht 1,1,2,2-Tetraphenyläthan (Spl. Bd. II, S. 132).

*Verbindung $C_{52}H_{42}O$ (*S. 265, Z. 3 v. o.*) *ist als Gemisch aus α-Benzpinakolin und Tetraphenyläthan erkannt* (*Klinger, Lonnes, B.* **29**, *2160*) *und daher zu streichen.*

Tetranitrotetraphenyläthylenoxyd $C_{26}H_{16}O_9N_4 = (NO_2.C_6H_4)_2C \overset{O}{\frown} C(C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Aus Tetranitrotetraphenyläthylen (Spl. Bd. II, S. 133) durch Chromsäure in Eisessig neben dem Dioxyd (s. u.) (Biltz, *A.* **296**, 236). — Trikline Nadeln (Deeke) aus Eisessig. Schmelzp.: 298—299° (corr.). Schwer löslich in heissem Eisessig. Addirt bei 150° weder NH_3 noch Essigsäureanhydrid.

Tetranitrotetraphenyläthylendioxyd $C_{26}H_{16}O_{10}N_4 = (C_6H_4.NO_2)_2\dot{C}.\dot{C}(C_6H_4.NO_2)_2$ (?) (O.O über den C-Atomen). *B.* Aus Tetranitrotetraphenyläthylen durch Chromsäure in Eisessig (neben dem Monoxyd, s. o.) (B., *A.* **296**, 236). — Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 183° (uncorr.). Löslich in Chloroform, leicht löslich in Essigester, sehr wenig in kaltem, ziemlich in heissem Eisessig. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe unter Zersetzung.

2) ***β-Benzpinakolin** (*S. 265*). *B.* Entsteht neben Tetraphenyläthylen (Spl. Bd. II, S. 133) und α-Benzpinakolin (S. 203) aus Benzophenonchlorid (Spl. Bd. II, S. 110), Toluol oder Aether + Zinkstaub (Lohse, *B.* **29**, 1790).

Tetranitro-β-Benzpinakolin $C_{26}H_{16}O_9N_4 = (NO_2.C_6H_4)_3C.CO(C_6H_4.NO_2)$. *B.* Aus β-Benzpinakolin und wahrscheinlich auch aus α-Benzpinakolin (unter Umlagerung) durch rauchende Salpetersäure (B., *A.* **296**, 239). — Amorph. Durch Alkali entsteht in alkoholischer Lösung eine tiefviolette Färbung die bald braun wird.

3) ***o-Benzoyltriphenylmethan*** $[C_6H_5.CO]^1C_6H_4[CH(C_6H_5)_2]^2$. *Derivate desselben sind Phtalgrün und Leukophtalgrün: Hptw. Bd. II, S. 1723 u. Spl. Bd. II, S. 1020.*

4) ***p-Benzoyltriphenylmethan*** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 30 g $AlCl_3$ in ein siedendes Gemisch aus 50 g p-Benzoylbenzylidenbromid (S. 161) und 500 g Benzol (Bourcet, *Bl.* [3] **15**, 950). — Rhombische Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 164°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Wird von CrO_3 zu Benzoyltriphenylcarbinol (s. u.) oxydirt.

Trinitro-p-Benzoyltriphenylmethan $C_{26}H_{17}O_7N_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3(NO_2).CH(C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Durch Nitriren von Benzoyltriphenylmethan (B., *Bl.* [3] **17**, 81). — Monokline, gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 74—75°. Schwer löslich in Aether und Alkohol, sehr leicht in Benzol, Chloroform und siedendem Eisessig.

Triamino-p-Benzoyltriphenylmethan $C_{26}H_{23}ON_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3(NH_2).CH(C_6H_4.NH_2)_2$. *B.* Aus Trinitro-p-Benzoyltriphenylcarbinol (s. o.) durch Reduction mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure (B., *Bl.* [3] **17**, 84). — Weisslichgraue Krystalle. Zersetzt sich von 115° ab, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

p-Benzoyltriphenylcarbinol $C_{26}H_{20}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.C(OH)(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen von CrO_3 in eine auf 100° erhitzte Eisessiglösung von p-Benzoyltriphenylmethan (Bourcet, *Bl.* [3] **15**, 951). — Monokline Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 158°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, in jedem Verhältniss löslich in Benzol.

Trinitro-p-Benzoyltriphenylcarbinol $C_{26}H_{17}O_8N_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3(NO_2).C(OH)(C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Durch Oxydation von Trinitro-p-Benzoyltriphenylmethan (s. o.) mit Chromsäure (B., *Bl.* [3] **17**, 82). — Weisse Krystalle (aus Aether). Erweicht gegen 85°. Schmilzt bei 88° zu einer harzigen Masse, die bei 123° vollständig flüssig wird. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Chloroform, Benzol und siedendem Eisessig. Giebt durch Reduction mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure das Triamino-p-Benzoyltriphenylmethan (s. o.).

5) ***1,2-Diphenyl-3-Cinnamylidencyclopenten(5)-on(4)***

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C - CH \\ \quad | \qquad >CO \\ C_6H_5.CH.C{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5 \end{array}$$

. **2-Oxyderivat, Cinnamylidenanhydroacetonbenzil**

$$C_{26}H_{20}O_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.C - CH \\ \quad | \qquad >CO \\ C_6H_5.C(OH).C{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5 \end{array}$$

. *B.* 5 g Anhydroacetonbenzil (S. 189), 3 g Zimmtaldehyd (S. 45), 0,25 g Kali und 60 ccm absoluter Alkohol werden 6 Tage stehen gelassen (Japp, Findlay, *Soc.* **75**, 1024). — Gelbe, faserige Krystalle aus Eisessig. Schmelzpunkt: 222°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

S. 265, Z. 11 v. u. statt: „$C_{28}H_{28}O$“ lies: „$C_{28}H_{24}O$“.

4a. 1,2,4,5-Tetraphenylpentanon(3) $C_{29}H_{26}O = C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5).CO.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$.

1,2,4,5-Tetraphenylpentandiol(1,5)-on(3) $C_{29}H_{26}O_3 = C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5).CO.CH(C_6H_5).CH(OH).C_6H_5$. *B.* 10 g Dibenzylketon (S. 170) werden mit 11 g Benzaldehyd und 25 ccm 8%iger Kalilauge geschüttelt (GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, *M.* **20**, 746). — Nadeln. Schmelzp.: 144—147°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform. ziemlich löslich in kaltem Methylalkohol. Beim Erhitzen für sich oder in Benzollösung erfolgt Spaltung in Benzaldehyd und Triphenylbutanonol (S. 128). Wird von Essigsäureanhydrid nicht verändert und giebt kein Oxim.

Q. *Ketone $C_nH_{2n-34}O$ bis $C_nH_{2n-44}O$ (*S. 266—267*).

S. 266, Z. 19 v. u. statt: „162°" lies: „262°".

2. *Ketone $C_{26}H_{18}O$ (*S. 266*).

1) **Die im Hptw. Bd. III, S. 266, Z. 14 v. u. als* ***Benzoylphenylendiphenylmethan*** *aufgeführte Verbindung ist als* ***Phenylbenzoylbiphenylenmethan (Diphenylbiphenylenpinakolin)*** $\overset{C_6H_4}{\underset{C_6H_4}{\vdots}}>C<\begin{matrix}C_6H_5\\CO.C_6H_5\end{matrix}$ *zu formuliren* (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2152; vgl. auch BILTZ, *A.* **296**, 258). *B.* Bei der Oxydation von Biphenylendiphenyläthen (Spl. Bd. II, S. 134) (K., L., *B.* **29**, 2152). — Schwach gelblich gefärbte, kurzprismatische, monokline Krystalle aus Aceton (BUSZ, *C. Bl.* **1897** I, 456). Wird von Acetylclorid bei 155° nicht verändert. Alkoholisches Kali spaltet in Benzoësäure und Biphenylenphenylmethan (Hptw. Bd. II, S. 293). Rauchende Jodwasserstoffsäure erzeugt einen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$ (Spl. Bd. II, S. 134, Nr. 3).

2) ***9,9-Diphenylanthron(10)*** $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)_2\\CO\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Aus dem Chlorid $Cl_3C.C_6H_4.COCl$ (Spl. Bd. II, S. 926, Z. 23 v. o.) mit Benzol und $AlCl_3$ (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 875). Aus 9-Chlor-9-Phenylanthron(10) (S. 199) oder aus 9-Phenyloxanthranol (S. 199) mit Benzol + $AlCl_3$ (H., G.). Aus Anthrachinonchlorid (Hptw. Bd. III, S. 408) und Benzol + conc. Schwefelsäure (H., G.). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 192°. Löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Reagirt weder mit Phenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin. — Verbindung mit Nitrobenzol: $C_{26}H_{18}O + \frac{1}{2}C_6H_5O_2N$. *B.* Beim Lösen von Diphenylanthron in warmem Nitrobenzol und Abkühlen der Lösung (H., G., *Bl.* [3] **17**, 879). Hellgelbe Tafeln.

Dimethylaminodiphenylanthron $C_{28}H_{23}ON = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)[C_6H_4.N(CH_3)_2]\\CO\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Aus Dimethylanilin (Spl. Bd. II, S. 148), 9-Chlor-9-Phenylanthron(10) (S. 199) und $AlCl_3$ (TÉTRY, *C. r.* **128**, 1407). — Gelbe, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 215°.

Diäthylaminodiphenylanthron $C_{30}H_{27}ON$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 194—195° T., *C. r.* **128**, 1407).

Methoxydiphenylanthron $C_{27}H_{20}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)(C_6H_4.O.CH_3)\\CO\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Aus Anisol (Spl. Bd. II, S. 354), 9-Chlor-9 Phenylanthron(10) (S. 199) und $AlCl_3$ (T., *C. r.* **128**, 1406). — Prismen. Schmelzp.: 180 – 181°. Löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Aethoxydiphenylanthranon $C_{28}H_{22}O_2$. Krystalle. Schmelzp.: 159—160° (T., *C. r.* **128**, 1407).

2a. Tetraphenylenpinakolin $C_{26}H_{16}O = \overset{C_6H_4}{\underset{C_6H_4}{\vdots}}>C-C{=}O$ (mit $H_4C_6.C_6H_4$ an beiden C) oder $\overset{C_6H_4}{\underset{C_6H_4}{\vdots}}>C-C.OH$ (mit $H_3C_6.C_6H_4$). *B.* Beim Erhitzen von meso-Dibromdibiphenylenäthan (Spl. Bd. II, S. 134) mit Wasser auf 150° (GRÄBE, STINDT, *A.* **291**, 5). Entsteht neben Dibiphenylenäthen (Spl. Bd. II, S. 134) und Dibiphenylenäthandiol-Diacetat (Spl. Bd. II, S. 676) beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Fluorenon (S. 177) mit Acetylchlorid und Zinkstaub (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2154). Entsteht neben Fluorenon bei der Oxydation von Dibiphenylenäthen (K., L.). Aus Dibiphenylenäthandiol-Diacetat und Schwefelsäure (von 70% bei 100°) (K., L.). — Monokline Kryställchen aus Aceton (BUSZ, *C.* **1897** I, 456). Schmelzp.: 258°. Bei kurzem Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht eine Säure $C_{26}H_{18}O_2$ (Spl. Bd. II, S. 880). HJ erzeugt einen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}$.

2b. 9-Phenyl-9-Tolylanthron(10) $C_{27}H_{20}O = C_6H_4<^{C(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)}_{CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Einwirkung von 4 Thln. conc. Schwefelsäure auf ein Gemenge von 1 Thl. Phenyloxanthranol (S. 199) mit 5 Thln. reinem, trockenem Toluol unter Abkühlung (Guyot, *Bl.* [3] **17**, 983). Durch Einwirkung von $AlCl_3$ (0,6 Thln.) in kleinen Portionen auf ein Gemenge von 1 Thl. 9-Chlor-9-Phenylanthron(10) (S. 199) mit 4—5 Thln. Toluol (G.). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 209°. Leicht löslich in warmem Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer in Aether, Alkohol und Petroleumäther.

3. *Ketone $C_{28}H_{22}O$ (*S. 266*).

3) ***9,9-Ditolylanthron(10)*** $C_6H_4<^{C(C_6H_4.CH_3)_2}_{CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine 20%ige Lösung von Anthrachinon (Hptw. Bd. III, S. 406) in Toluol (Guyot, *Bl.* [3] **17**, 985). — Monokline Prismen (Minguin). Schmelzp.: 235°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in warmem Benzol und Chloroform.

4) ***9-Phenyl-9-Tolyl-3-Methylanthron(10)*** [Strukturformel: $C(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)$, CO, CH_3] *B.* Durch Condensation von Toluol mit 6-Methyl-9-Phenylanthranol(9)-on(10) (S. 200) mittels conc. Schwefelsäure (Guyot, *Bl.* [3] **17**, 987). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 176°. Ohne Zersetzung sublimirbar.

3a. 9,9-Ditolyl-3-Methylanthranon(10) $C_{29}H_{24}O$ = [Strukturformel: $C(C_7H_7)_2$, CO, CH_3] *B.* Als Nebenproduct bei der Darstellung von Ditotylphtalid (Spl. Bd. II, S. 1021) durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von 1 Thl. Phtalylchlorid mit 4—5 Thln. Toluol (Guyot, *Bl.* [3] **17**, 968, 988). — *Darst.* Durch Condensation von Toluol mit Methyltolyloxanthranol (S. 201) mittels conc. Schwefelsäure oder von Phtalyltetrachlorid $C_8H_4OCl_4$ (Spl. Bd. II, S. 926) mit Toluol bei Einwirkung von $AlCl_3$ (G.). — Krystalle. Schmelzp.: 217°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht löslich in Chloroform und Benzol.

3b. 1,2,3,4-Tetraphenylcyclopenten(1)-on(5) $C_{29}H_{22}O = \begin{matrix} C_6H_5.C & - C(C_6H_5) \\ C_6H_5.CH.CH(C_6H_5) & \end{matrix}>CO$.

Tetraphenylcyclopentenolon $C_{29}H_{22}O_2 = \begin{matrix} C(C_6H_5) & C(C_6H_5) \\ C(C_6H_5)(OH).CH(C_6H_5) & \end{matrix}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von Benzil (50 g) (S. 221) mit Dibenzylketon (50 g) (S. 170) und 100 ccm 33%iger wässeriger Kalilauge (Henderson, Corstorphine, *Soc.* **79**, 1258). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 208°. Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit violetter Farbe, welche schnell roth wird; aus der Lösung wird es durch Wasser unverändert, und mit purpurrother Farbe gefällt. Entfärbt $KMnO_4$ in alkalischer Lösung. Bei Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig entsteht Benzoësäure und eine Verbindung $C_{28}H_{20}O_4$ vom Schmelzp.: 164—165° (Isobenzil?). Bei Reduction mit HJ und rothem Phosphor bildet sich Tetraphenylcyclopentenol.

Acetylderivat $C_{31}H_{24}O_3 = C_{29}H_{21}O(C_2H_3O)$. *B.* Aus dem Tetraphenylcyclopentenolon (s. o.) und Acetanhydrid (H., C., *Soc.* **79**, 1260). — Krystalle aus Benzol. Schmelzpunkt: 218°.

Tetraphenylcyclopentenolonoxim $C_{29}H_{23}O_2N = C_{29}H_{22}O:N.OH$. *B.* Aus dem Tetraphenylcyclopentenolon (s. o.), Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat in alkoholischer Lösung (H., C., *Soc.* **79**, 1259). — Farblose Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 167°. Ziemlich löslich in Alkohol.

3c. Keton $C_{31}H_{24}O$ (vgl. Japp, Findlay, *Soc.* **75**, 1022). *B.* Entsteht in zwei Modificationen bei kurzem Kochen von Anhydrodibenzilacetessigsäureester oder von Anhydroacetondibenzil (S. 230) mit rauchender Salzsäure (Japp, Lander, *Soc.* **69**, 744).

a) α-Modification. Prismen (aus Essigester + Ligroïn). Schmelzp.: 187—188°.
b) β-Modification. Pyramiden. Schmelzp.: 155—159°.

3d. Dypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1107 u. Spl. Bd. II, S. 677.*

VII. *Diketone und Oxydiketone (*S. 267—314*).

A. *Diketone $C_nH_{2n-6}O_2$ bis $C_nH_{2n-8}O_2$ (*S. 267*).

Ia. l-Methyl-4-Methoäthenylcyclohexandion(2,6) $C_{10}H_{14}O_2$ = $CH_3.CH<{CO.CH_2 \atop CO.CH_2}>CH.C(:CH_2).CH_3$. *B.* Durch Kochen seines Dioxims (s. u.) mit verdünnter Schwefelsäure (HARRIES, *B.* **31**, 1811; H., MAYRHOFER, *B.* **32**, 1348). Durch Autoxydation von Carvon beim Schütteln von 100 ccm mit 200 g Barythydrat, 3 L. Wasser und 150 ccm Methylalkohol (H., *B.* **34**, 2105). — Prismen. Schmelzp.: 185—187° (bei langsamem Erhitzen). Besitzt saure Eigenschaften.

Dioxim $C_{10}H_{16}O_2N_2$ = $CH_3.CH<{C(:N.OH).CH_2 \atop C(:N.OH).CH_2}>CH.C(:CH_2).CH_3$. *B.* Durch Einwirkung der Luft auf Oxaminocarvoxim, neben einer bei 153—155° schmelzenden Verbindung (H., *B.* **32**, 1319; H., M., *B.* **32**, 1347; vgl. auch H., *B.* **31**, 1811). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 193—194°.

Dibenzoylderivat des Dioxims $C_{24}H_{24}O_4N_2$ = $C_{10}H_{14}(:N.O.CO.C_6H_5)_2$. Krystalle (aus Benzol + Petroleumäther). Schmilzt bei 118—120° unter Zersetzung (H., M., *B.* **32**, 1349).

4. Acetyljonon $C_{15}H_{22}O_2$. *B.* Aus Citraliden-Acetylaceton und Schwefelsäure (HAARMANN, REIMER, D.R.P. 126960; *C.* **1902** I, 77). — Gelbliches Oel von angenehmem Geruch. D^{18}: 1,03. Brechungsindex: etwa 1,521. Kp_{25}: 170—177°. Beim Erwärmen mit Alkalien entsteht Jonon.

5. Dicarvelonhydrobromid $C_{20}H_{32}O_2Br_2$ *s. S. 212.*

B. *Diketone $C_nH_{2n-10}O_2$ (*S. 268—274*).

1) ****Acetylbenzoyl, Methylphenyldiketon**** $C_9H_8O_2$ = $CH_3.CO.CO.C_6H_5$ (*S. 268—269*). *S. 268, Z. 23—27 v. o. der Passus: „Bei einstündigem Stehen .... durch Essigsäure" ist hier zu streichen.*

***Oxim** $C_9H_9O_2N$ (*S. 268*). a) *1¹-Oxim, 1¹-Isonitroso-Phenylaceton $CH_3.CO.C(:N.OH).C_6H_5$ (*S. 268*). Durch Einwirkung von N_2O_4 entsteht Acetylbenzoyl und Phenyldinitromethan (PONZIO, *G.* **31** II, 134).

***Dioxim, Methylphenylglyoxim** $C_9H_{10}O_2N_2$ = $CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).C_6H_5$ (*S. 268*). *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 1²-Brompropionylbenzol $CH_3.CHBr.CO.C_6H_5$. mit einer alkoholischen Hydroxylaminlösung (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 71). Aus dem 1²-Monoxim (vgl. Hptw. Bd. III, S. 268, Z. 11 v. u.) und Hydroxylamin (GUDEMAN, *B.* **22**, 562).

Dioxim des Methyl-p-Methoxyphenyldiketons $CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).C_6H_4.O.CH_3$ *s. Diisonitrosoanethol, Hptw. Bd. II, S. 852—853 u. Spl. Bd. II, S. 497—498.*

Derivate des Dioxims vom Methyl-3,4-Dioxyphenylketon $CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).C_6H_3(OH)_2$ *s. unter den Derivaten des Isoeugenols und Isosafrols, Hptw. Bd. II, S. 976 ff.*

Dioxim $CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).C_6H(O.CH_3)_2:O_2:CH_2$ *s. Diisonitrosoapiol, Hptw. Bd. II, S. 1035.*

2. *Ketone $C_{10}H_{10}O_2$ (*S. 269—272*).

1) ****Aethylphenyldiketon**** $C_2H_5.CO.CO.C_6H_5$ (*S. 269*). **Dioxim, Aethylphenylglyoxim** $C_{10}H_{12}O_2N_2$ = $C_2H_5.C(:N.OH).C(:N.OH).C_6H_5$. *B.* Aus $C_2H_5.CHBr.CO.C_6H_5$ durch Einwirkung von Hydroxylamin (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 77). — Schmilzt gegen 204—206°.

2) ****Benzoylaceton**** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$ (*S. 269—271*). *B.* Durch Einwirkung von kalter, conc. Schwefelsäure auf Acetylphenylacetylen (NEF, *A.* **308**, 279). — {.... Aceton und Aethylbenzoat .... (CLAISEN, *B.* **20**, 655}; D.R.P. 40747; *Frdl.* I, 217). — Bei 1-stdg. Stehen eines Gemisches von 300 ccm absolutem Aether, 88 g Essigäther, 48 g Acetophenon und 10 g Natriumdraht (CL., *A.* **291**, 51); man erwärmt ³/₄ Stunden auf dem Wasserbade, löst das nach dem Erkalten abfiltrirte und mit Aether gewaschene Product in 50 ccm Wasser und fällt unter Kühlung mit Essigsäure. — {Man übergiesst .... Aethylacetat ....

Acetophenon . . . . (BEYER, CLAISEN, *B.* **20**, 2180}; D.R.P. 43897; *Frdl.* **I**, 218; **II**, 102). — Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311; *B.* **30**, 954. Condensirt sich mit Resorcin in Eisessiglösung durch HCl zu Anhydro-2-Phenyl-4-Methyl-7-Oxybenzopyranol; analog verläuft die Condensation mit Phloroglucin und Pyrogallol (BÜLOW, WAGNER, *B.* **34**, 1783). — Ferri-Benzoylaceton $C_{30}H_{27}O_6Fe$ = $[C_6H_5.CO.CH:C(CH_3).O]_3Fe$. *B.* Durch Schütteln einer ätherischen Benzoylacetonlösung mit Eisenchlorid (W. WISLICENUS, STÖBER, *B.* **35**, 550). Rothe Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 224—225°. Wird von siedendem Methylalkohol nicht verändert. — *Kupferbenzoylaceton $Cu(C_{10}H_9O_2)_2$ = $[C_6H_5.CO.CH:C(CH_3).O]_2Cu$. *Darst.* Durch Schütteln einer ätherischen Lösung des Diketons mit wässeriger Kupferacetatlösung (W. W., ST., *B.* **35**, 545). Hellgrüne Nädelchen mit $1\,CH_4O$ (aus Methylalkohol), die langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei etwa 70° methylalkoholfrei werden, sich blaugrün färben und dann bei 195—196° schmelzen.

Isonitraminbenzoylaceton $C_{10}H_{10}O_4N_2$ = $C_6H_5.CO.CH(N_2O_2H).CO.CH_3$. *B.* Aus Natrium-Benzoylaceton (Hptw. Bd. III, S. 269) unter Zusatz von $NaOC_2H_5$ und Einleiten von Stickoxyd entsteht das Natriumsalz (W. TRAUBE, *A.* **300**, 126). — Natriumsalz $C_6H_5.CO.CNa(N_2O_2Na).CO.CH_3$. Krystalle (aus Wasser durch Alkohol).

***Oxybenzoylaceton** $C_{10}H_{10}O_3$ = $HO.C_6H_4.CO.CH_2.CO.CH_3$ (*S. 271*). a) *o-Derivat (*S. 271*). **o-Methoxybenzoylaceton** $C_{11}H_{12}O_3$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Durch 12-stdg. Stehenlassen einer anfangs gekühlten Mischung von 6 g Methyläthersalicylsäuremethylester, 2 g Aceton und 0,7 g granulirtem Natrium (BLOCH, v. KOSTANECKI, *B.* **33**, 1998). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 36—37°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung roth. Giebt durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure β-Methylchromon.

***o-Aethoxybenzoylaceton** $C_{12}H_{14}O_3$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.CO.CH_2.CO.CH_3$ (*S. 271*). *B.* {. . . . (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* **27**, 3036}; D.R.P. 79173; *Frdl.* **IV**, 1141).

b) *m-Derivat (*S. 271*). ***m-Methoxybenzoylaceton** $C_{11}H_{12}O_3$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.CH_2.CO.CH_3$ (*S. 271*). *B.* {. . . . (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* **27**, 3042)}; D.R.P. 79173; *Frdl.* **IV**, 1141).

c) *p-Derivat (*S. 271*). ***p-Methoxybenzoylaceton** $C_{11}H_{12}O_3$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.CH_2.CO.CH_3$ (*S. 271*). *B.* {. . . . p-Methoxyacetophenon . . . . (BESTHORN, JAEGLÉ, *B.* **27**, 910)}; D.R.P. 79173; *Frdl.* **IV**, 1140).

S. 271, Z. 16 v. u. statt: „$C_{17}H_{17}NO$“ lies: „$C_{17}H_{17}O_2N$“.

2-Oxy-4-Methoxybenzoylaceton $(CH_3.O)(HO)C_6H_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ *s. Hydroxyacetylpäonol, Hptw. Bd. III, S. 136 u. Spl. Bd. III, S. 107.*

2,4-Diäthoxybenzoylaceton $C_{14}H_{18}O_4$ = $(C_2H_5O)_2C_6H_3.CO.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Aus Resacetophenondiäthyläther und Essigester mittels Natriums (BLOCH, v. KOSTANECKI, *B.* **33**, 472). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 90°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung roth. Liefert beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure 3-Aethoxy- und 3-Oxy-β-Methylchromon.

2,5-Diäthoxybenzoylaceton $C_{14}H_{18}O_4$ = $(C_2H_5O)_2C_6H_3.CO.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von 0,6 g Natrium auf eine Lösung von 5 g Chinacetophenondiäthyläther in 6 g Essigester (CRIVELLI, v. K., *B.* **33**, 2513). — Spiesse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 60°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung roth. Durch längeres Kochen mit conc. Jodwasserstoffsäure entsteht β-Methyl-2-Oxychromon.

Diäthylmercaptol des Benzoylacetons $C_{14}H_{20}OS_2$ = $C_6H_5.CO.CH_2.C(S.C_2H_5)_2.CH_3$. *B.* Aus Benzoylaceton in Eisessig und Aethylmercaptan beim Sättigen mit HCl-Gas und Stehenlassen mit Chlorzink (POSNER, *B.* **33**, 2991). — Farbloses Oel.

Disulfon des Benzoylaceton-Diäthylmercaptols, 1-Benzoyl-2,2-Diäthylsulfonpropan $C_{14}H_{20}O_5S_2$ = $C_6H_5.CO.CH_2.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_3$. *B.* Aus dem Diäthylmercaptol (s. o.) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bei sorgfältiger Eiskühlung (P., *B.* **33**, 2991). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 109—111°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Diisoamylmercaptol des Benzoylacetons $C_{20}H_{32}OS_2$ = $C_6H_5.CO.CH_2.C(S.C_5H_{11})_2.CH_3$. *B.* Aus Benzoylaceton und Isoamylmercaptan durch Condensation (P., *B.* **35**, 503).

Disulfon des Benzoylaceton-Diisoamylmercaptols $C_{20}H_{32}O_5S_2$ = $C_6H_5.CO.CH_2.C(SO_2.C_5H_{11})_2.CH_3$. *B.* Aus dem Diisoamylmercaptol (s. o.) mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 503). — Nicht erstarrendes Oel.

Disulfon des Benzoylaceton-Dibenzylmercaptols $C_{24}H_{24}O_5S_2$ = $C_6H_5.CO.CH_2.C(SO_2.C_7H_7)_2.CH_3$. *B.* Durch Oxydation des Condensationproductes von Benzoylaceton und Benzylmercaptan (das ein Gemisch des Mono- und Dimercaptols ist) mit $KMnO_4$ (P. *B.* **35**, 502). — Pulverförmige Substanz (aus Alkohol durch starkes Abkühlen). Schmelzpunkt: 70—76° (corr.).

Dithio-Benzoylaceton, Disulfid des Acetobenzomethylmercaptans $C_{20}H_{18}O_4S_2$ $= S_2[CH(CO.CH_3).CO.C_6H_5]_2$. *B.* Durch Einwirkung einer Lösung von S_2Cl_2 in Chloroform auf eine Lösung von Kupfer-Benzoylaceton (S. 208) in Chloroform (VAILLANT, *Bl.* [3] **19**, 833). — Schwach aromatisch riechende Krystalle. Schmelzp.: 117—118°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem, löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Die Verbindung röthet Lackmuspapier und giebt mit $FeCl_3$ violettrothe Färbung. Einwirkung von Hydroxylamin und von Phenylhydrazin: V., *Bl.* [3] **23**, 36). — Ammoniakderivat $C_{20}H_{18}O_4S_2(NH_3)_2$. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich an der Luft. — $Na_2.C_{20}H_{16}O_4S_2$. Entsteht bei Einwirkung von Natriumäthylat auf die ätherische Lösung. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $Fe_2(C_{20}H_{16}O_4S_2)_3$. Amorphes, rothes Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Chloroform. — $Cu.C_{20}H_{16}O_4S_2$. Dunkelgrüner, amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, ziemlich in Aether.

4) *Die im Hptw. Bd. III, S. 271, Z. 5 v. u. als* ***Dimethylphtalylketon*** *aufgeführte Verbindung ist identisch mit dem im Hptw. Bd. II, S. 1585 aufgeführten Dimethylphtalid und daher hier zu streichen; vgl. Spl. Bd. II, S. 935.*

5) ****1,4-Diacetobenzol*** $C_6H_4(CO.CH_3)_2$ (*S. 271—272*). — Verbindung mit Phosphorsäure $C_{10}H_{10}O_2.2H_3PO_4$. Schmelzp.: 156° (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1562).
S. 272, Z. 2 v. o. statt: „110°" lies: „114°".

6) ***1,3-Diacetobenzol*** $C_6H_4(CO.CH_3)_2^{1,3}$. **C-Diacetophloroglucin** $C_{10}H_{10}O_5 = (HO)_3^{2,4,6}C_6H(CO.CH_3)_2^{1,3}$. *B.* Durch Verseifen des bei der Einwirkung von $FeCl_3$ auf Phloroglucin und Acetylchlorid entstehenden Gemisches von Acetylverbindungen mittels 70%iger Schwefelsäure (NENCKI, HINSBERG, *B.* **32**, 2417). — Krystalle (aus viel Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Färbt eisengebeizte Baumwolle rosaroth. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung himbeerroth. Giebt mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin Pyrazolin- bezw. Isoxazol-Derivate.

*Derivate von Diacetobenzolen unbekannter Stellung (*S. 272*). **Bischloracetyl-Anisol** $C_{11}H_{10}O_3Cl_2 = CH_3O.C_6H_3(CO.CH_2Cl)_2$. *B.* Aus Anisol (15 g), Chloracetylchlorid (45 g) und $AlCl_3$ (45 g) in CS_2 (KUNCKELL, JOHANNSEN, *B.* **30**, 1715). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 106°.

Bischloracetyl-Phenetol $C_{12}H_{12}O_3Cl_2 = C_2H_5O.C_6H_3(CO.CH_2Cl)_2$. *B.* Aus Phenetol (15 g), Chloracetylchlorid (20 g) und $AlCl_3$ (45 g) in CS_2 (K., J., *B.* **30**, 1716). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 108°. Löslich in Alkohol und Aether.

Bisbromacetyl-Anisol $C_{11}H_{10}O_3Br_2 = CH_3O.C_6H_3(CO.CH_2Br)_2$. *B.* Beim Zufügen von $AlCl_3$ (10 g) zur Lösung von Anisol (5 g) und Bromacetylbromid (20 g) in CS_2 (ca. 45 g) (K., SCHEVEN, *B.* **31**, 173). — Gelblichweisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 79—80°.

Bisbromacetyl-Phenetol $C_{12}H_{12}O_3Br_2 = C_2H_5O.C_6H_3(CO.CH_2Br)_2$. *B.* Aus Phenetol und Bromacetylbromid in Gegenwart von CS_2 (K., SCH., *B.* **31**, 174). — Röthliche, harte Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 77°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwerer in Alkohol.

***Resodiacetophenon** $C_{10}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_2(CO.CH_3)_2$ (*S. 272*). *B.* Aus Resorcin und Acetylchlorid in Gegenwart von sublimirtem Eisenchlorid (NENCKI, *B.* **30**, 1767).

***Gallodiacetophenon** $C_{10}H_{10}O_5 = (HO)_3C_6H(CO.CH_3)_2$ (*S. 272*). *B.* Aus Pyrogallol und Acetylchlorid in Gegenwart von sublimirtem Eisenchlorid (N., *B.* **30**, 1767).

3. *Ketone $C_{11}H_{12}O_2$ (*S. 272—273*).

1) ****ω-Propionylacetophenon*** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_2H_5$ (*S. 272*). {*B.* ....(STYLOS, *B.* **20**, 2181}; D.R.P. 43897; *Frdl.* **I**, 218; **II**, 102). — Kp_{10}: 153—155°. D^{15}: 1,084. n_D: 1,58528 (LESER, *Bl.* [3] **27**, 70).

2,4-Diäthoxy-ω-Propionylacetophenon $C_{15}H_{20}O_4 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.CO.CH_2.CO.C_2H_5$. *B.* Aus Resacetophenondiäthyläther und Propionsäureäthylester durch schwaches Erwärmen mit Natrium (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **34**, 1696). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 74—75°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung roth. Wird von siedender Jodwasserstoffsäure in 3-Aethoxy-β-Aethylchromon übergeführt.

2,5-Diäthoxy-ω-Propionylacetophenon $C_{15}H_{20}O_4 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.CO.CH_2.CO.C_2H_5$. *B.* Durch schwaches Erwärmen von 2 g Chinacetophenondiäthyläther mit 4,5 g Propionsäureäthylester und 0,5 g Natrium (v. K., T., *B.* **34**, 1694). — Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 49°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung roth. Geht durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in 2-Oxy-β-Aethylchromon über.

4) ***α-Methylbenzoylaceton*** $C_6H_5.CO.CH(CH_3).CO.CH_3$. **Methyl-2,4-Diäthoxybenzoylaceton** $C_{15}H_{20}O_4 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.CO.CH(CH_3).CO.CH_3$. *B.* Durch 24-stdg. Einwirkung von 8 g Essigester und 0,4 g Natrium auf 2 g Propionylresorcindiäthyläther, Lösen der gelatinösen Masse (ev. unter Zusatz von Kalilauge) in Alkohol und Eingiessen der Lösung in Wasser (v. Kostanecki, Lloyd, *B.* **34**, 2949). Durch Kochen einer alkoholischen Lösung von 2,4-Diäthoxybenzoylaceton (S. 208) mit CH_3J und Kali (v. K., L.) — Nadeln oder Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 72,5°. Geht durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in 3-Aethoxy-α,β-Dimethylchromon über.

5) ***Methyl-m-Tolubenzyldiketon*** $CH_3.CO.CO.CH_2.C_6H_4.CH_3$. **Monoxim, Isonitroso-m-Xylylaceton** $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3.CO.C(:N.OH).CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Man lässt m-Xylylacetessigester mit Kalilauge 3 Tage stehen, fügt $NaNO_2$ hinzu, säuert unter Kühlung und Umschütteln an, macht alkalisch, äthert unveränderten Ester aus und lässt 4 Tage stehen (Ryan, *B.* **31**, 2130). — Nadelbüschel aus Ligroïn. Schmelzp.: 54—55°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. In Alkali mit gelber Farbe löslich.

6) ***Phenyldiacetylmethan*** $(CH_3.CO)_2CH.C_6H_5$. **o,p-Dinitrophenyldiacetylmethan** $C_{11}H_{10}O_6N_2 = (CH_3.CO)_2CH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Einwirkung von 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol auf eine alkoholische Lösung von Natrium-Acetylaceton (Muttelet, *Bl.* [3] **17**, 808). — Schmelzp.: 121°. Giebt beim Kochen mit Anilin Acetanilid und Dinitrophenylacetylmethan (M., *Bl.* [3] **19**, 74).

7) ***1-Methyl-2,4-Diacetobenzol*** $(CH_3)^1C_6H_3(CO.CH_3)_2^{2,4}$. **5-Oxyderivat, Diaceto-m-Kresol** $C_{11}H_{12}O_3$ =

$CH_3.CO.C$ — $C.CH_3$
HC ⟨ ⟩ CH
$CH_3.CO.HC$ — CO

oder

$CH_3.CO.C$ — $C.CH_3$
HC ⟨ ⟩ CH
$CH_3.CO.C$ — C.OH

B. Durch innere Condensation des Methenylbisacetylacetons beim Kochen (6—8 Stunden) der dunkelgelbrothen, wässerigen Lösung des bei der Darstellung des letzteren erhaltenen Kaliumsalzes (Claisen, *A.* **297**, 72). — Weisse, glänzende Nadeln (aus siedender, 30%iger Essigsäure). Schmelzp.: 112°. Kp: 310°. Sehr wenig löslich in kaltem, mässig in siedendem Wasser, Aether und Alkohol, leicht in Chloroform und Eisessig. Die alkoholische Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ rothviolett, durch mehr $FeCl_3$ dunkelkirschroth. Röthet Lackmus in wässerig-alkoholischer Lösung. Löst sich in Alkalicarbonaten. Wird durch conc., wässeriges Ammoniak in eine Verbindung $C_{11}H_{13}O_2N$ =

$CH_3.CO.C$ — $C.CH_3$
HC ⟨ ⟩ CH ?
$CH_3.CO.HC$ — C:NH

übergeführt, welche in gelblichen Nädelchen sublimirt, bei 235° unscharf unter Aufschäumen schmilzt, in verdünnter Schwefelsäure farblos ohne Veränderung löslich ist, beim Erwärmen der Lösung aber wieder das Diacetyl-m-Kresol liefert (Cl., *A.* **297**, 72).

4. *Ketone $C_{12}H_{14}O_2$ (*S. 273*).

1) *ω-***Butyrylacetophenon, 1-Benzoylpentanon(2)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ (*S. 273*). *B.* Durch Hydratation von Butyryl-Phenylacetylen (S. 138) mit verdünnter Schwefelsäure (Moureu, Delange, *C. r.* **134**, 46). — Kupferverbindung. Prismen. Schmelzp.: 132—133°.

5,5,5-Trichlor-4-Oxyderivat, Benzoylacetonchloral $C_{12}H_{11}O_3Cl_3 = CCl_3.CH(OH).CH_2.CO.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Chloral (Spl. Bd. I, S. 473) und Benzoylaceton (S. 207) oder Benzoylessigester (Spl. Bd. II, S. 958) (Gigli, *G.* **28** II, 85). — Krystalle (aus Benzol durch Ligroïn). Schmelzp.: 101—104°.

o,p-Diäthoxy-ω-Butyrylacetophenon $C_{16}H_{22}O_4 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.CO.CH_2.CO.C_3H_7$. *B.* Aus Resacetophenondiäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135) und Buttersäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 151) in Gegenwart von Natrium (v. Kostanecki, Tambor, *B.* **34**, 1697). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 60—61°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung roth.

6) ****3-Benzylpentandion(2,4), Benzyldiacetylmethan*** $C_6H_5.CH_2.CH(CO.CH_3)_2$ (*S. 273*). 3¹-Anilinoderivat, Benzalanilinacetylaceton $C_{18}H_{19}O_2N$. I. Ketoform $C_6H_5.NH.CH(C_6H_5).CH(CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Zufügen einiger Tropfen Piperidin zu einem äquimolekularen Gemisch von Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 530) und Benzylidenanilin (S. 20) (Schiff, *B.* **31**, 1392). — Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 83—84°. Aetherische $FeCl_3$-Lösung röthet die Benzollösung schwach.

II. Keto-Enol-Mischform. *B.* Durch Vermischen äquimolekularer Mengen Acetylaceton und Benzalanilin (Sch., *B.* **31**, 1393). — Schmelzp.: 103°. $FeCl_3$ färbt die Benzollösung intensiv roth.

III. Enolform $C_6H_5.NH.CH(C_6H_5).C(CO.CH_3):C(OH).CH_3$. *B.* Aus Acetylaceton und Benzalanilin bei Gegenwart einer Spur Natriumäthylat (SCH., *B.* **31**, 1393). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 109°. Giebt tief dunkelrothe $FeCl_3$-Reaction.

7) ***ω-Methyl-ω-Propionylacetophenon*** $C_6H_5.CO.CH(CH_3).CO.C_2H_5$. *B.* Durch Methylirung von ω-Propionylacetophenon (S. 209) (LESER, *Bl.* [3] **27**, 70). — Kp_{10}: 165—166°. D^{15}: 1,0275. n_D: 1,53347.

8) ***2,4-Diaceto-1,3-Xylol*** $(CH_3)_2C_6H_2(CO.CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben 4-Aceto-1,3-Xylol (S. 121) aus m-Xylol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ + CS_2 (V. MEYER, PAVIA, *B.* **29**, 2566). Man trennt die beiden Körper durch fractionirte Destillation. — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 108°. Kp: 306° (V. M., P.); 110° (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1562). — Verbindung mit Phosphorsäure $C_{12}H_{14}O_2.H_3PO_4$. Schmelzp.: 109°. Schwer löslich in Aether. Luftbeständig (K., L.).

5. *Ketone $C_{13}H_{16}O_2$ (*S. 274*).

2) ****Diacetomesitylen*** $(CH_3)_3C_6H(CO.CH_3)_2$ (*S. 274*). *B.* {. . . . V. MEYER, *B.* **29**, 1413}; V. M., PAVIA, *B.* **29**, 2566). Aus Monopropionylmesitylen und Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (WEIL, *B.* **30**, 1286). — Liefert beim Kochen mit Phosphorsäure Mesitylen (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1563).

S. 274, Z. 8 v. o. statt: „76°" lies: „46°".

Verbindung mit Aluminiumbromid $C_{13}H_{16}O_2.Al_2Br_6$. *B.* Aus $AlBr_3$ und Diacetomesitylen in CS_2 (KOHLER, *Am.* **27**, 251). — Röthlichgelbes Pulver, welches aber seine Farbe wahrscheinlich einer Verunreinigung verdankt. Unlöslich in CS_2, schwer löslich in heissem Benzol.

Bischloraceto-Mesitylen $C_{13}H_{14}O_2Cl_2 = C_6H(CH_3)_3(CO.CH_2Cl)_2$. *B.* Aus 1 Thl. Mesitylen und 3 Thln. Chloracetylchlorid in 15 Thln. CS_2 durch 6 Thle. $AlCl_3$ (BREED, *Bryn Mawr College Monographs* I, Nr. 1). — Durchsichtige Krystalle (aus Aether). Schmelzpunkt: 133—133,5°. Löslich in ca. 10 Thln. kochendem Alkohol und ca. 180 Thln. Alkohol von 21°. Giebt kein Oxim. Bleibt beim Erhitzen mit syrupöser Phosphorsäure auf 150° unverändert. Liefert beim Eintragen in ein gekühltes Gemisch von conc. Schwefel- und Salpetersäure 2,4,6-Trimethyl-3,5-Dinitrobenzoësäure; lässt man die Reaction zu heftig werden, so entsteht viel Trinitromesitylen. Beim Eintragen in Brom bildet sich unter Entwickelung von HBr eine Verbindung $C_{13}H_9O_2Cl_2Br_5$ (s. u.) (KUNCKELL, HILDEBRANDT, *B.* **34**, 1827). — Verbindung mit Aluminiumbromid $C_{13}H_{14}O_2Cl_2.Al_2Br_6$. Entsteht aus $AlBr_3$ und Bischloracetomesitylen in CS_2 (KOHLER, *Am.* **27**, 252). Hellgelbe Platten. Schwer löslich in heissem CS_2 und Benzol.

Verbindung $C_{13}H_9O_2Cl_2Br_5$. *B.* Durch Lösen von 10 g Bischloracetomesitylen (s. o.) in 40—50 g Brom unter Kühlung mit Eiswasser (K., H., *B.* **34**, 1828). — Nadeln (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 162—163°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether. Liefert mit Phenylhydrazin Bischloracetobrommesitylen (s. u.).

Bischloracetobrommesitylen $C_{13}H_{13}O_2Cl_2Br = (CH_3)_3C_6Br(CO.CH_2Cl)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine Benzollösung der Verbindung $C_{13}H_9O_2Cl_2Br_5$ (s. o.) (K., H., *B.* **34**, 1829). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 113°.

3) ***Benzoyl-Trimethylacetylmethan*** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C(CH_3)_3$. *B.* Beim 15-stdg. Kochen von Benzalpinakolindibromid mit 2 Mol.-Gew. KOH in 6%iger absolut-alkoholischer Lösung (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* **30**, 2272). — Flüssig. Kp_{25}: 161—165°. Mischbar mit Alkohol und Aether. Kaum löslich in Natronlauge. Färbt sich mit $FeCl_3$ blutroth. Giebt mit Brom ein Monobromsubstitutionsproduct (s. u.), mit Phenylhydrazin ein tert.-Butyldiphenylpyrazol. Wird bei sehr langem Kochen mit Alkali in Acetophenon, Trimethylessigsäure, Pinakolin und Benzoësäure gespalten.

Benzoyl-Trimethylacetyl-Monobrommethan $C_{13}H_{15}O_2Br = C_6H_5.CO.CHBr.CO.C(CH_3)_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf in $CHCl_3$ gelöstes Benzoyl-Trimethylacetylmethan (V., K., *B.* **30**, 2272). — Prismen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 106°. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Soda. Spaltet beim Kochen mit Alkali ω-Bromacetophenon ab.

6. *Ketone $C_{14}H_{18}O_2$ (*S. 274*).

3) ***Benzoyl-Caproylmethan*** $CH_3.(CH_2)_4.CO.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Benzoylönanthyliden (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **131**, 710; *Bl.* [3] **25**, 307). — Kp_{18}: 185—186°.

6a. Dipropionylmesitylen $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H(CH_3)_3^{1,3,5}(CO.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Mesitylen

oder Monoacetomesitylen und Propionylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (WEIL, *B.* **30**, 1285). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 101—102°. Kp: 327° (corr.).

7. *Ketone $C_{16}H_{22}O_2$ (*S. 274*).

2) ***Diaceto-1,3,5-Triäthylbenzol*** $(C_2H_5)_3^{1,3,5}C_6H(CO.CH_3)_2^{2,4}$. *B.* Aus symm. Triäthylbenzol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (GATTERMANN, FRITZ, BECK, *B.* **32**, 1125). — Derbe Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 77°. Kp_{28}: 188—190° (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 396). Liefert beim Kochen mit Phosphorsäure symm. Triäthylbenzol (KL., LICKROTH, *B.* **32**, 1564).

8. Ketone $C_{17}H_{24}O_2$.

1) ***Di-n-butyrylmesitylen*** $C_6H(CH_3)_3^{1,3,5}(CO.C_3H_7)_2$. *B.* Aus Mesitylen und n-Buttersäurechlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (WEIL, *B.* **30**, 1285). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 36°. Kp_{18-20}: 195°. Kp_{760}: 338—339°.

2) ***Diisobutyrylmesitylen*** $C_6H(CH_3)_3^{1,3,5}[CO.CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Mesitylen und Isobuttersäurechlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (WEIL, *B.* **30**, 1285). — Gelbliches Oel. Kp: 331—332°.

9. Divalerylmesitylen $C_{19}H_{28}O_2 = C_6H(CH_3)_3^{1,3,5}(CO.C_4H_9)_2$. *B.* Aus Mesitylen und Valeriansäurechlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (WEIL, *B.* **30**, 1286). — Krystalle. Schmelzpunkt: 55°. Kp_{18-20}: 210—211°.

10. Ketone $C_{20}H_{30}O_2$.

1) ***α-Dicarvelon:***

```
 CH3.CH                  CH.CH3
OC/  \CH —— —HC/  \CO
  |   |          |   |         ?
H2C\  /CH2    H2C\  /CH2
    CH             CH
    :              :
 CH3.C:CH2       CH3.C:CH2
```

B. Bildet sich neben Dihydrocarvon bei der Reduction von Carvon mit Zinkstaub und Alkali in alkoholisch-wässeriger Lösung (WALLACH, *C.* **1898** I, 572; *A.* **305**, 225). Entsteht zu etwa 10%, neben anderen dimolekularen Producten, bei der Reduction von Carvon mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung oder mit Aluminiumamalgam (HARRIES, *B.* **32**, 1316; H., KAISER, *B.* **32**, 1323). — Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt der activen Formen: 148—149°, der racemischen Form: 120—121°. Geht durch Addition und Wiederabspaltung von HBr in β-Dicarvelon (s. u.) über.

Das α-Dicarvelon aus d-Carvon (D-α-l-Dicarvelon) ist linksdrehend; 1 g löst sich in 4—4,4 ccm siedendem, absolutem Alkohol (H., K.); $[\alpha]_D$: —73,92° (in Chloroform; p = 1,5) (W.); das α-Dicarvelon aus l-Carvon (L-α-d-Dicarvelon) ist dagegen rechtsdrehend; $[\alpha]_D$: +73,28° (in Chloroform). Geht bei der Reduction mit Alkohol + Natrium in Dicarvelol (Spl. Bd. I, S. 97) über.

α-Dicarvelonoxime $C_{20}H_{32}O_2N_2 = C_{20}H_{30}(:NOH)_2$. Körnige Krystalle (aus heissem Aether). Das Oxim aus activem Dicarvelon schmilzt bei 223°; das Oxim des inactiven α-Dicarvelons schmilzt bei 287° (unter Zersetzung) und ist schwerer löslich als das active (W., *A.* **305**, 227). — Acetylderivate. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt der Verbindung aus activem Oxim: 187°, derjenigen aus inactivem: 166°.

α-Dicarvelonhydrobromid $C_{20}H_{32}O_2Br_2 = C_{20}H_{30}O_2.2HBr$. *B.* Aus α-Dicarvelon und Eisessig-Bromwasserstofflösung (WALLACH, *A.* **305**, 228). — Weisse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp. (aus activem Dicarvelon): 165°. Geht durch Abspaltung von HBr mittels alkoholischer Kalilauge in β-Dicarvelon (s. u.) über.

2) ***β-Dicarvelon:***

```
 CH3.CH                  CH.CH3
OC/  \CH ———— HC/  \CO
  |   |          |   |         ?
H2C\  /CH2    H2C\  /CH2
    C              C
    :              :
  C(CH3)2        C(CH3)2
```

B. Entsteht aus dem α-Dicarvelonhydrobromid (s. o.) durch Abspaltung von HBr mittels alkoholischer Kalilauge (WALLACH, *C.* **1898** I, 572; *A.* **305**, 229). — Krystalle. Schmelzpunkt der aus activem α-Dicarvelon gewonnenen Substanz: 207°, der racemischen inactiven: 168°. Verbindet sich mit Phenylhydrazin erst nach einiger Zeit. Das durch Addition von HBr entstehende Bromhydrat ist identisch mit demjenigen des α-Dicarvelons.

D-α-l-Dicarvelon giebt D-β-d-Dicarvelon ($[\alpha]_D$: +79,18° in Chloroform; p = 1,8), L-α-d-Dicarvelon dagegen L-β-l-Dicarvelon ($[\alpha]_D$: —82,66°).

3) *γ-Dicarvelon.* *B.* Aus α- oder β-Dicarvelon (S. 212) durch Umlagerung mittels conc. Schwefelsäure bei niederer Temperatur (WALLACH, *C.* **1898** I, 572; *A.* **305**, 230). — Krystalle (aus Alkohol). Die active Form schmilzt bei 126°, die inactive bei 112°. Verbindet sich anscheinend nicht mit Phenylhydrazin.

$[\alpha]_D$ für D-γ-l-Dicarvelon aus D-α-l-Dicarvelon: —213,4°, aus D-β-d-Dicarvelon: —201,8°; L-γ-d-Dicarvelon $[\alpha]_D$: +236,8° (in Chloroform; p = 1,5—1,6).

4) *Dieucarvelon.* *B.* Entsteht bei der Reduction des Eucarvons (Spl. Bd. II, S. 462), sowie des Carvon-Hydrochlorids und -Hydrobromids (Spl. Bd. II, S. 461, 462) mit Zinkstaub und wässerig-alkoholischer Natronlauge. Daneben entsteht eine isomere Verbindung vom Schmelzp.: 128°, eine kohlenstoffärmere Verbindung vom Schmelzp.: 142° und eine Verbindung vom Schmelzp.: 110—112° (WALLACH, *A.* **305**, 234). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Liefert ein Phenylhydrazon und ein Oxim.

II. Diönanthoylmesitylen $C_{23}H_{36}O_2 = C_6H(CH_3)_3^{1,3,5}(CO.C_6H_{13})_2$. *B.* Aus Mesitylen (Spl. Bd. II, S. 19) und Oenanthylchlorid (Spl. Bd. I, S. 164) in Gegenwart von $AlCl_3$ (WEIL, *B.* **30**, 1286). — Gelbes Oel. Kp_{18-20}: 255°.

C. *Diketone $C_nH_{2n-12}O_2$ (*S. 274—279*).

I. Ketone $C_9H_6O_2$ (*S. 274—276*).

2) **α,γ-Diketohydrinden, Indandion(1,3):* (*S. 274—276*). Zur Bezifferung vgl. Spl. Bd. II, S. 87. *B.* Durch Lösen von 3-Anilino- oder 3-Benzylamino-Indenon (S. 135) in rauchender Salzsäure (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2428). Durch Einwirkung von kaltem Wasser auf α,γ-Diketohydrindennitrosit (S. 214) (neben Anhydrobisdiketohydrinden, S. 214) (SCHMIDT, *B.* **33**, 546). Durch Fällen der heissen, bei der Oxydation von Bisdiketohydrinden (S. 247—248) mit H_2O_2 erhaltenen Lösung mit Schwefelsäure (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1166). Neben 2,2-Dibromdiketohydrinden (s. u.) durch Kochen von 2-Bromdiketohydrinden (vgl. unten) oder dessen β-Carbonsäureäthylester mit der 10-fachen Menge Wasser, bis eine gelbliche Färbung auftritt (FLATOW, *B.* **34**, 2147). — *Darst.* Das Natriumsalz des α,γ-Diketohydrinden-β-Carbonsäureesters (Spl. Bd. II, S. 1080) wird in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst; nach dem Abkühlen auf 70—75° zersetzt man mit verdünnter Schwefelsäure, worauf sich das Diketohydrinden sofort rein abscheidet (KAUFMANN, *B.* **30**, 385). — — Verhalten gegen NH_3: HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 246. Bei der Oxydation mit H_2O_2 oder Kaliumpersulfat entsteht Dioxynaphtacenchinon (Spl. Bd. II, S. 1187) neben anderen Producten (G., L., *B.* **31**, 1159, 1285). Giebt beim andauernden Erhitzen auf 120—125° ein Gemisch von Anhydrobisdiketohydrinden und Tribenzoylenbenzol (Spl. Bd. II, S. 1193) (vgl. v. KOSTANECKI, LACZKOWSKI, *B.* **30**, 2143; W. WISLICENUS, *B.* **31**, 2936). Liefert beim Kochen mit o-Aminobenzaldehyd (S. 12) in Alkohol Chinolylenphenylenketon (Spl. zu Bd. IV, S. 453) (NÖLTING, BLUM, *B.* **34**, 2469). Liefert mit 2,2-Dibromdiketohydrinden Trisdiketohydrinden (S. 250) (FL.).

Als **2-Chlor-1,3-Diketohydrinden** $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CHCl$ *kann das β-Chlorketooxyinden* (*Hptw. Bd. III, S. 169*) *betrachtet werden.*

***6,6-Dichlordiketohydrinden** $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CCl_2$ (*S. 275, Z. 3 v. o.*) *ist besser als* **2,2-Dichlordiketohydrinden** *zu bezeichnen.*

Als **2,4,5,6,7-Pentachlor-1,3-Diketohydrinden** $C_6Cl_4<^{CO}_{CO}>CHCl$ *kann das Perchlor-α-Oxy-α-Indenon* (*Hptw. Bd. III, S. 169—170*) *betrachtet werden.*

S. 275, Z. 12 v. o. muss die Structurformel lauten: „$C_6Cl_4<^{CO}_{CO}>CCl_2$".

2-Bromdiketohydrinden $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CHBr$ *s. Bromindenolon, S. 136.*

***6,6-Chlorbromdiketohydrinden** $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CClBr$ (*S. 275, Z. 18 v. o.*) *ist besser als* **2-Chlor-2-Bromdiketohydrinden** *zu bezeichnen.*

***2,2-Dibromdiketohydrinden** $C_9H_4O_2Br_2 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>CBr_2$ (*S. 275, Z. 27 v. o. unter der Bezeichnung 6,6-Dibromketohydrinden aufgeführt*). *B.* Durch Auflösen von

3-Bromindenon (S. 135) in kalter, rauchender Salpetersäure oder conc. Schwefelsäure (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2427). Neben α,γ-Diketohydrinden beim Kochen von 2-Bromdiketohydrinden (vgl. S. 213), bezw. des β-Carbonsäureäthylesters dieser Verbindung mit der 10-fachen Menge Wasser bis zum Auftreten einer gelblichen Trübung (FLATOW, *B.* **34**, 2147). — Schmelzp.: 177—179°. Reagirt mit α,γ-Diketohydrinden unter Bildung von Trisdiketohydrinden (S. 250).

2,2-Dijoddiketohydrinden $C_9H_4O_2J_2 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>CJ_2$. *B.* Durch Zufügen von 18 g Jod in conc. Jodkaliumlösung zu einer Lösung von 10 g Natrium-α,γ-Diketohydrinden-β-Carbonsäureester (Spl. Bd. II, S. 1080) in 600 g siedendem Wasser (LIEBERMANN, FLATOW, *B.* **33**, 2434). — Gelbe Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 199° (unter Zersetzung). Spaltet beim Erwärmen mit Alkalien Jodoform ab.

***Isonitrosodiketohydrinden** $C_9H_5O_3N = C_6H_4(CO)_2C:N.OH$ (*S. 275*). Reagirt sauer. Elektrische Leitfähigkeit der freien Verbindung und Hydrolyse des Natriumsalzes: HANTZSCH, BARTH, *B.* **35**, 222.

α,γ-Diketohydrindennitrosit $C_9H_4O_5N_2 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C<^{N-O}_{N-O}>O$ (N—O | N—O mit Brücke O). *B.* Durch Uebergiessen von 5 g fein gepulvertem α-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 370) mit 25 ccm flüssigem N_2O_3 (SCHMIDT, *B.* **33**, 545). — Dunkelrothe Krystalle, die nach vorhergehendem Sintern bei 160° unter Gasentwickelung und Bildung eines Sublimats von Phtalsäureanhydrid schmelzen. Sehr wenig löslich. In Alkalien mit intensiv rother Farbe löslich. Liefert beim Erhitzen mit Wasser Anhydrobisdiketohydrinden (s. u.); bei der Einwirkung kalten Wassers entsteht dagegen α,γ-Diketohydrinden.

***Anhydrobisdiketohydrinden, „Biindon"** $C_{18}H_{10}O_3 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:C<^{C_6H_4}_{CH_2}>CO$ (*S. 275—276*). *B.* Durch Erhitzen von α,γ-Diketohydrindennitrosit (s. o.) mit Wasser zum Sieden (SCHMIDT, *B.* **33**, 546). Durch Kochen von Dioxybisdiketohydrinden (S. 248) mit Wasser, neben Phtalonsäure (Spl. Bd. II, S. 1129) und Diketohydrinden (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1165). — Wird von rauchender Salzsäure bei 150° in Tribenzoylenbenzol (Spl. Bd. II, S. 1193) übergeführt (LANDAU, *B.* **33**, 2441). Liefert bei der Behandlung mit conc. Schwefelsäure einen rothen Körper $(C_{18}H_8O_2)_x$, mit Essigsäureanhydrid oder alkoholischer Salzsäure neben dieser rothen Verbindung einen gelben Körper, der sich bei 290—295° zersetzt und in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe löslich ist (W. WISLICENUS, REITZENSTEIN, *A.* **277**, 372; W. W., *B.* **31**, 2936). Liefert beim Erhitzen mit primären (aromatischen) Aminen bezw. anderen Körpern, welche eine freie NH_2-Gruppe enthalten, in Eisessiglösung blaue Farbstoffe (LIEBERMANN, *B.* **30**, 3138). Mit Phenylhydrazin in Eisessig entsteht das zugehörige Monophenylhydrazon (Spl. zu Bd. IV, S. 788) (HOYER, *B.* **34**, 3269).

Biindonmethyläther $C_{19}H_{12}O_3 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:C<^{C_6H_4}_{CH}\geqslant C.O.CH_3$. *B.* Aus Biindon (s. o.), Holzgeist und HCl-Gas (H., *B.* **34**, 3271). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 196°. Wird beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge verseift.

Aethyläther $C_{20}H_{14}O_3 = C_{18}H_9O_2(O.C_2H_5)$. *B.* Beim Kochen von Biindon (s. o.) mit Alkohol und P_2O_5 (H., *B.* **34**, 3272). — Rothbraune Nadeln. Schmelzp.: 159°.

Propyläther $C_{21}H_{16}O_3 = C_{18}H_9O_2(O.C_3H_7)$. *B.* Analog dem Aethyläther (s. o.) (H., *B.* **34**, 3272). — Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 135°.

Benzoylbiindon $C_{25}H_{14}O_4 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:C<^{C_6H_4}_{CH}\geqslant C.O.CO.C_6H_5$. Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 210—214° (H., *B.* **34**, 3273).

***Dibrombiindon** $C_{18}H_8O_3Br_2 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:C<^{C_6H_4}_{CBr_2}>CO$ (*S. 276, Z. 12 v. o.*). *B.* Beim Kochen von 1 g Biindon (s. o.) mit 12 ccm Eisessig, 0,5 g Jod und 3 g Brom (HOYER, *B.* **34**, 3273). Beim Kochen von Biindonpropyläther (s. o.) mit Brom und etwas Jod in Eisessig (H.). — Orangegelbe Blättchen. Schmelzp.: 251° (Zersetzung). Schwer löslich. Beim Erwärmen mit alkoholischen Alkalien entstehen die Salze des Monobrombiindons (Hptw. Bd. III, S. 276, Z. 9 v. o.).

S. 276, Z. 12 v. o. statt: „$C_{18}H_{18}Br_2O_3$" lies: „$C_{18}H_8O_3Br_2$".

***Körper** $(C_{18}H_8O_2)_x$ (*im Hptw. Bd. III, S. 276, Z. 14 v. o. irrthümlich mit der Formel $C_{18}H_{18}O_2$ aufgeführt*). Geht beim Umkrystallisiren aus Pyridin oder beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure in eine gelbe Verbindung $(C_9H_4O)_x$ (Tribenzoylenbenzol?, vgl. S. 215) über (v. KOSTANECKI, ŁACZKOWSKI, *B.* **30**, 2143; EPHRAIM, *B.* **31**, 2089; W. WISLICENUS, *B.* **31**, 2936).

Anilid $C_{42}H_{21}O_3N$. *B.* Durch Erwärmen des rothen Körpers $(C_{18}H_8O_2)_x$ (s. o.) mit Anilin (EPHRAIM, *B.* **31**, 2089). — Orangegelbes Pulver (aus Anilin + Alkohol).

Gelbe Verbindung $(C_9H_4O)_x$ (vielleicht identisch mit Tribenzoylenbenzol, Spl. Bd. II, S. 1193). *B.* Beim Kochen der rothen Verbindung $(C_{18}H_8O_2)_x$ (s. o.) mit alkoholischer Salzsäure oder beim Umkrystallisiren derselben aus Pyridin (v. K., L., *B.* **30**, 2143; E., *B.* **31**, 2089; vgl. W. W., *B.* **31**, 2936). — Gelbe Nädelchen (aus Xylol), die bei 320° noch nicht schmelzen. Sehr wenig löslich.

Anhydrobisdiketohydrinden-p-Chloranilid $C_{24}H_{14}O_2NCl = C_{18}H_{10}O_2(:N.C_6H_4Cl)$. *B.* Aus Anhydrobisdiketohydrinden (S. 214) und p-Chloranilin (Spl. Bd. II, S. 140) in Eisessiglösung (LIEBERMANN, *B.* **30**, 3144). — Ziemlich schwer löslich.

p-Toluid $C_{25}H_{17}O_2N = C_{18}H_{10}O_2(N:C_6H_4.CH_3)$. *B.* Beim Erhitzen von Anhydrobisdiketohydrinden (S. 214) mit p-Toluidin in Eisessiglösung (L., *B.* **30**, 3143). — Dunkelmetallglänzende Nadeln aus Eisessig. Unverändert löslich mit orangerother Farbe in kalter, conc. Schwefelsäure. Löst sich in kaltem, alkoholischem Kali mit rothgelber Farbe. Wird durch Salzsäure in kochender, alkoholischer Lösung in die Componenten gespalten.

Pseudocumidid $C_{27}H_{21}O_2N = C_{18}H_{10}O_2:N.C_6H_2(CH_3)_3$. Dunkelmetallische Nadeln (aus Alkohol oder wässerigem Aceton) (L., *B.* **30**, 3143).

β-Naphtalid $C_{28}H_{17}O_2N = C_{18}H_{10}O_2(:N.C_{10}H_7)$. *B.* Aus Anhydrobisdiketohydrinden (S. 214) und β-Naphtylamin (Spl. Bd. II, S. 330) (L., *B.* **30**, 3144).

Anhydrobisdiketohydrinden-m-Aminobenzoësäure $C_{25}H_{15}O_4N = C_{18}H_{10}O_2(:N.C_6H_4.CO.OH)$. *B.* Aus Anhydrobisdiketohydrinden (S. 214) und m-Aminobenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 787) in Eisessiglösung (L., *B.* **30**, 3144). — In Alkalien mit rother Farbe löslich.

4,5-Dimethoxydiketohydrinden $C_{11}H_{10}O_4 = (CH_3O)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CH_2$. *B.* Durch 12-stdg. Stehenlassen der mit HCl angesäuerten und mit Aether durchgeschüttelten, conc. wässerigen Lösung des Natriumsalzes des Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureäthylesters (Spl. Bd. II, S. 1173) (LANDAU, *B.* **31**, 2092). — Nädelchen (aus viel Ligroïn). Schmelzpunkt: 113—115°. Löslich in heissem Wasser. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Anhydrobisdimethoxydiketohydrinden über.

Anhydro-Bis-4,5-dimethoxydiketohydrinden $C_{22}H_{18}O_7 = (CH_3O)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{C_6H_2(O.CH_3)_2}>CO$. *B.* Aus Dimethoxydiketohydrinden (s. o.) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder längeres Kochen mit verdünnten Säuren (L., *B.* **31**, 2093). — Gelbe, mikroskopische Nädelchen (aus 50%iger Essigsäure). Schmelzp.: 205° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser und Ligroïn. In verdünntem Alkali und NH_3 mit rother, in conc. Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löslich. Beim 5-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° entsteht Trisdioxybenzoylenbenzol (S. 245).

3) ***1,2-Diketohydrinden*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}>CO$. Oxim(2) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}>C:N.OH$ *s. Isonitroso-α-Hydrindon, Hptw. Bd. III, S. 159 u. Spl. Bd. III, S. 129.*

2. *Ketone $C_{10}H_8O_2$ (*S. 276—278*).

1) ****1,2,3,4-Tetrahydronaphtendion(1,2)*** (*S. 276—277*). 3,4-Dichlor- und 3,4-Dibrom-Derivat *s.* β-Naphtochinon-Dichlorid und -Dibromid, *Hptw. Bd. III, S. 390. — Fernere Derivate s. Hptw. Bd. III, S. 391, Z. 14 v. u. bis S. 392, Z. 7 v. o.*

2) ****1,2,3,4-Tetrahydronaphtendion(1,3), 1,3-Diketotetrahydronaphtalin*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CO}{CO.CH_2}$ (*S. 277*). 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-Diketotetrahydronaphtalin $C_{10}H_4O_2Cl_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2.CO}{CO-CCl_2}$. *B.* Aus seinem Hydrat (s. u.) bei 100—110° (ZINCKE, EGLY, *A.* **300**, 180, 190). — Prismen (aus heissem Benzin). Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Benzin. Macht aus Jodkalium Jod frei. Wird von Zinnchlorür zu 2,4-Dichlor-1,3-Dioxynaphtalin (Spl. Bd. II, S. 594) reducirt, von Alkalicarbonat zu o-Dichloracetophenyldichloressigsäure (Spl. Bd. II, S. 970), von Chlorkalk zu o-Trichloracetophenyldichloressigsäure (Spl. Bd. II, S. 970) aufgespalten.

Hydrat $C_{10}H_4O_2Cl_4.3H_2O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2 \quad C(OH)_2}{C(OH)_2.CCl_2} + H_2O$. *B.* Aus dem 1,3-Dichlor-4-Anilinonaphtol(2) (Hptw. Bd. III, S. 171, Z. 9 v. u.) mittels Chlor bei Gegenwart von

Salzsäure in Eisessiglösung (Z., E., *A.* **300**, 190). — *Darst.* Durch Lösen von Naphtoresorcin (Spl. Bd. II, S. 594) in Eisessig (10 Thle.), Sättigen der gut gekühlten Lösung mit Chlorgas, Abdestilliren nach 24 Stdn. bis zur Hälfte und Versetzen des Rückstandes mit Wasser und etwas Salzsäure (Z., E.). — Krystalle (aus heissem Benzol). Farblose Blätter (aus Eisessig durch Zusatz von verdünnter Salzsäure). Sintert und schmilzt von 80° an. Schäumt bei 100° stark auf. Leicht löslich in Aether, Alkohol undBenzol, schwer in Benzin. Geht bei 100—110° in die wasserfreie Verbindung über.

Methylat $C_{10}H_4O_2Cl_4.CH_4O.2H_2O$. *B.* Aus dem Hydrat (s. o.) mittels Methylalkohols (Z., E., *A.* **300**, 195). — Nadelbüschel (aus heissem Benzol). Sintert bei 86° und schmilzt bei 156° zu einer rothen Flüssigkeit. Zersetzt sich bei 160°. Giebt im luftverdünnten Raume Wasser und Methylalkohol unter Uebergang in die wasserfreie Verbindung ab.

3) ****1,2,3,4-Tetrahydronaphtendion(1,4)*** (*S. 277—278*). **2,3-Dichlor- und 2,3-Dibrom-Derivat** *s.* α-**Naphtochinon-Dichlorid und -Dibromid**, *Hptw. Bd. III, S. 370—371.*

Anhydrid des 2,3-Dioxyderivats *s. Hptw. Bd. III, S. 381, Z. 12 v. u.*

2,3-Dichlor-5,6-Dioxyderivat *s.* **Naphtazarindichlorid**, *Hptw. Bd. III, S. 386 und Berichtigung dazu im Spl.*

Abkömmlinge des 2-Amino-3-Oxyderivats *s. Hptw. Bd. III, S. 382, Z. 1 u. 8 v. o.*

4) **β-Methyldiketohydrinden, 2-Methylindandion(1,3)*** $C_6H_4(CO)_2CH.CH_3$ (*S. 278, Z. 7 v. o.*). Giebt durch Oxydation mit Kaliumpersulfat Dimethylbisdiketohydrinden (S. 249) (Gabriel, Leupold. *B.* **31**, 1163).

5) ***4-Methylindandion(1,3)*** [Strukturformel: Benzolring mit CH_3, zwei CO-Gruppen über CH_2 verbunden] $>CH_2$. **6-Oxyderivat, Cochenillesäurediketohydrinden** $C_{10}H_8O_3$ = [Strukturformel: Benzolring mit CH_3 und HO, zwei CO-Gruppen über CH_2 verbunden] $>CH_2$. **Bezeichnung als Carminon**: Liebermann, Landau, *B.* **34**, 2154.

Als **Tetrabromcarminon** *wird das* α-**Bromcarmin** *(Hptw. Bd. II, S. 2097 und Spl. Bd. II, S. 1228) betrachtet.*

Dibromdiäthoxycarminon $C_{14}H_{14}O_5Br_2$ = [Strukturformel: Benzolring mit CH_3, Br, HO, Br; zwei CO-Gruppen über $C(O.C_2H_5)_2$ verbunden] *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 2 g α-Bromcarmin (vgl. oben) mit 3 g trockenem Ag_2O in Alkohol (L., L., *B.* **34**, 2163). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + verdünnter Salpetersäure + Wasser). Schmelzp.: 182—184°. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. Färbt Wolle schwach gelblich, Beizen nicht an.

3. *Ketone $C_{11}H_{10}O_2$ (*S. 278*).

1) *Das sub Nr. 1 aufgeführte „**Keton**" ist hier zu streichex, da die Verbindung identisch ist mit dem im Hptw. Bd. II, Z. 1665 beschriebenen „Phtalylisopropyliden".*

3) ***Phen-1,5-Diketoheptamethylen*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH_2}{CO.CH_2}>CH_2$. *B.* Durch anhaltendes Kochen von Phen-1,5-Diketoheptamethylendicarbonsäure(2,4)-Diäthylester (Spl. Bd. II, S. 1177) mit verdünnter Schwefelsäure (Dieckmann, *B.* **32**, 2231). — Prismatische Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 45—46°. Sehr leicht löslich, ausser in Wasser.

Dioxim $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N.OH).CH_2}{C(:N.OH).CH_2}>CH_2$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: ca. 245° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser (D., *B.* **32**, 2232).

4. *Ketone $C_{12}H_{12}O_2$ (*S. 278—279*).

S. 279, Z. 26 v. o. statt: „B." lies: „Bl."

3) ****1-Phenylcyclohexandion(3,5), Phenyldihydroresorcin*** $C_6H_5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CO}{CH_2.CO}>CH_2 = C_6H_5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CO-}{CH:C(OH)}>CH$ (*S. 279*). *B.* Man kocht 5 Minuten 2 g Phenyldihydroresorcylsäurenitril (Spl. Bd. II, S. 1084) mit 10 ccm Wasser und 10 ccm conc.

Schwefelsäure (VORLÄNDER, *A.* **294**, 284). Man kocht 1 Thl. Phenyldihydroresorcylsäureester (Spl. Bd. II, S. 1084) oder dessen Natriumsalz mit 5 Thln. krystallisirter Soda und 3 Thln. Wasser 20 Stunden, fällt mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Essigsäure von 50% um (V., ERIG, *A.* **294**, 302). Bei eintägigem Stehen von β-Phenyl-γ-Acetylbuttersäureester (Spl. Bd. II, S. 974) mit alkoholfreiem Natriumäthylat und absolutem Aether (V., KNÖTZSCH, *A.* **294**, 323). — 100 ccm der bei 25° gesättigten Lösung enthalten 0,058 g. K = 0,0012 (v. SCHILLING, V., *A.* **308**, 194). Giebt mit Natronlauge + Brom Bromoform (V., E.). — $Na.C_{12}H_{11}O_2$ (V.). Wird durch CO_2 theilweise zerlegt. — $Pb(C_{12}H_{11}O_2)_2$.

O-Aethylderivat, Aethyläther der Enolform $C_{14}H_{16}O_2$ = $C_6H_5.CH<{CH_2.CO \atop CH_2.C(O.C_2H_5)}\geqslant CH$. *B.* Aus 20 g Phenyldihydroresorcin durch 6—8-stdg. Kochen mit 80 ccm absolutem Alkohol und 10 ccm conc. Schwefelsäure (V., E., *A.* **294**, 304). — Schmelzp.: 43°. Kp_{15}: 214° (unter erheblicher Zersetzung). Wird durch Kochen mit conc. Sodalösung verseift, reagirt nicht mit $FeCl_3$.

O-Benzylderivat $C_{19}H_{18}O_2 = C_{12}H_{11}O(O.C_7H_7)$. *B.* Aus Natrium-Phenyldihydroresorcin und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung (V., E., *A.* **294**, 304). — Blättchen aus Alkohol. Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 129—130°.

Anilinderivat $C_{18}H_{17}ON = C_6H_5.CH<{CH_2.CO \atop CH_2.C:N.C_6H_5}>CH_2$ = $C_6H_5.CH<{CH_2.CO \atop CH_2.C(NH.C_6H_5)}\geqslant CH$. *B.* Aus dem Anilinderivat der Phenyldihydroresorcylsäure durch Erwärmen der alkoholischen Lösung unter CO_2-Entwickelung (VORLÄNDER, *A.* **294**, 280). Durch Erhitzen von Phenyldihydroresorcin mit Anilin auf dem Wasserbade (V., E., *A.* **294**, 305). — Nahezu farblose Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 240°. Unlöslich in Alkalien und Säuren, kaum löslich in Wasser. Die alkoholische Lösung wird mit $FeCl_3$ braun. Wird durch kurzes Erwärmen mit conc. Schwefelsäure gespalten.

Aethylanilinderivat $C_{20}H_{21}ON = C_6H_5.CH<{CH_2.CO \atop CH_2.C.N(C_2H_5).C_6H_5}\geqslant CH$. *B.* Aus absolut-alkoholischer Lösung des Anilinderivats (s. o.) durch Kochen mit Aethyljodid im Ueberschuss und Natriumäthylat (berechnete Menge) (V., E., *A.* **294**, 306). — Schmelzp.: 135°. Giebt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° Aethylanilin.

p-Toluidinderivat $C_{19}H_{19}ON$. *B.* Analog dem Anilinderivat (s. o.) (V., *A.* **294**, 280, 307). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 215°.

p-Phenetidinderivat $C_{20}H_{21}O_2N = C_{12}H_{11}O.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Schmelzp.: 207° (V., E.).

Monoxim des Phenyldihydroresorcins $C_{12}H_{13}O_2N = C_{12}H_{12}O(:N.OH)$. *B.* Aus Phenylhydroresorcin (alkoholische Lösung; 1 Mol.) und salzsaurem Hydroxylamin (etwas weniger als 1 Mol.) durch 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade (V., E., *A.* **294**, 307). — Weisse Krystallbüschel (aus sehr verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 79—82°. Löslich in Salzsäure und Natronlauge, kaum löslich in Wasser, unlöslich in Natriumcarbonat.

***Dioxim des Phenyldihydroresorcins** $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_{12}H_{12}(:N.OH)_2$ (*S. 279, Z. 18 v. u.*). *B.* Mittels 2 Mol.-Gew. freien Hydroxylamins aus Phenyldihydroresorcin (V., E., *A.* **294**, 308).

Das bei 129—131° s c h m e l z e n d e O x i m von MICHAEL und FREER (*S. 279, Z. 16 v. u.*) wurde nicht erhalten!

p-Methoxyphenyldihydroresorcin $C_{13}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH<{CH_2.CO \atop CH_2.CO}>CH_2$. *B.* Beim Kochen von p-Methoxyphenyldihydroresorcylsäureester (15—20 Stunden) mit Soda (VORLÄNDER, ERIG, *A.* **294**, 310). — Prismen oder Nadeln aus Alkohol. Schmilzt gegen 185° unter Rothfärbung.

p-Phenetidinderivat $C_{21}H_{23}O_3N = CH_3O.C_6H_4.CH<{CH_2.CO.CH \atop CH_2 \quad C.NH.C_6H_4.O.C_2H_5}$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 226° (V., E.).

Dioxim $C_{13}H_{16}O_3N_2 = C_{13}H_{14}O(:N.OH)_2$. Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 182—184° (V., E.).

4) ***Benzalacetylaceton*** $(CH_3.CO)_2C:CH.C_6H_5$ (*S. 279*). Kp_{12}: 179—181° (KNOEVENAGEL, FABER, *B.* **31**, 2775). Bei der Einwirkung geringer Mengen von Diäthylamin auf die alkoholische Lösung entsteht Benzalbisacetylaceton (S. 246).

S. 279, Z. 12 v. u. statt: „801" lies: „80".

6. 1,3-Dimethyl-4-Phenylcyclohexandion(2,6) $C_{14}H_{16}O_2$ = $C_6H_5.CH-CH_2-CO$ / $CH(CH_3).CO.CH.CH_3$. *B.* Aus Phenyldimethyldihydroresorcylsäure durch Abspaltung von CO_2 (VORLÄNDER, *B.* **30**, 2266). Aus Phenyldimethyldihydroresorcylsäureester durch Verseifung mit alkoholisch-wässeriger Kalilauge in der Kälte (V., ERIG, *A.* **294**, 311). — Erweicht, rasch erhitzt, bei 170° und schmilzt bei 190—192°. Löslich in Alkalicarbonat. $FeCl_3$-Reaction schwach bräunlich. Zerfliesst beim Aufbewahren zu einem gelben, stechend riechenden Oel.

7. Onoketon $C_{26}H_{40}O_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von gepulvertem $K_2Cr_2O_7$ in die auf 60° erwärmte Lösung von 1 Thl. Onokol in 10 Thln. Eisessig (THOMS, *B.* **29**, 2987). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 186—187°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Bei der Oxydation mit CrO_3 + Eisessig entsteht erst eine bei 73—74° schmelzende Säure $C_{20}H_{40}O_2$ und dann eine Säure $C_{20}H_{30}O_5$ (Spl. Bd. II, S. 1128).

Oxim $C_{26}H_{42}O_2N_2 = C_{26}H_{40}(:N.OH)_2$. Amorph (T.).

Semicarbazon $C_{27}H_{43}O_2N_3 = C_{26}H_{40}O:N.NH.CO.NH_2$. Schmilzt gegen 175° unter Zersetzung (T.).

D. *Diketone $C_nH_{2n-14}O_2$ und $C_nH_{2n-16}O_2$ (*S. 280*).

2. *Ketone $C_{14}H_{14}O_2$ (*S. 280*).

2) ***Styryldihydroresorcin*** $C_6H_5.CH:CH.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CO}{CH_2.CO}>CH_2$. *B.* Bei 35-stdg. Kochen von Styryldihydroresorcylsäureester mit Sodalösung (VORLÄNDER, ERIG, *A.* **294**, 312). — Nadeln aus Alkohol. Schmilzt gegen 188° (Zersetzung).

3) ***2,4-Diketooktohydrophenanthren:*** *B.* Durch Verseifung des rohen Diketooktohydrophenanthrencarbonsäureesters, welcher durch Condensation von Acetessigester mit Δ^1-Dihydro-α-Naphtoësäureester entsteht, mit alkoholischer Kalilauge und Erwärmen der erhaltenen Säure auf dem Wasserbade (RABE, *B.* **31**, 1900). — Sechsseitige Prismen mit Pyramiden (aus wenig Xylol). Schmelzp.: ca. 160° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol. Verhält sich wie eine einbasische Säure. Reducirt beim Kochen FEHLING'sche Flüssigkeit und ammoniakalische Silberlösung. Liefert bei der Destillation über Zinkstaub Phenanthren. — $Ba(C_{14}H_{13}O_2)_2$. Krystallinische Masse.

CH₂ — CH₂ — CH — HC — CH₂ — OC — CO — CH₂

3. *Das im Hptw. Bd. III, S. 280, Z. 10 v. o. aufgeführte* **Diphenylbutandion** *hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_2$ und ist auch im Hptw. Bd. III, S. 297—298 behandelt. Der hier befindliche Artikel ist zu streichen.*

4. α-Benzoylcampher $C_{17}H_{20}O_2$. a) Ketoform $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.CO.C_6H_5}{CO}$. *B.* Aus 1-Oxy-2-Benzoylcamphen (s. u.) durch Kochen mit Ameisensäure (FORSTER, *Soc.* **79**, 997). — Rhombische (POPE) Prismen. Schmelzp.: 87—88°. Ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol und Aether. $[\alpha]_D^{21}$: + 125,0° (0,5 g in 25 ccm Chloroform). Die alkoholische Lösung ist gegen $FeCl_3$ zunächst indifferent, nimmt dann eine grüne Farbe an, welche schliesslich in blauviolett übergeht. Geht beim Schmelzen in die Enol-Modification (s. u.) über. Dasselbe tritt ein beim Stehen in Chloroformlösung; die specifische Drehung der Lösung nimmt zu, bis bei $[\alpha]_D$: ca. 216° ein Gleichgewichtszustand eintritt.

b) Enolform, 1-Oxy-2-Benzoylcamphen $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.CO.C_6H_5}{C.OH}$. *B.* Aus 1-Benzoyloxy-2-Benzoylcamphen (S. 219) durch Erhitzen mit alkoholischem Kali (F., *Soc.* **79**, 994). — Rhombische, sphenoidal-hemiëdrische (P.) Krystalle. Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{21}$: + 281,1° (1,0227 g in 50 ccm Chloroform). Leicht löslich in Alkali. Die alkoholische Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ purpurroth. Conc. Schwefelsäure oder Ameisensäure führen in die Keto-Modification (s. o.) über, ebenso Erhitzen. Die specifische Drehung einer Chloroformlösung der Verbindung nimmt beim Stehen ab bis $[\alpha]_D$: ca. 216°, was einem Verhältniss der Keto- zur

Enol-Modification wie 3:4 entspricht; die Umwandlung wird sehr beschleunigt durch Sonnenlicht oder Hinzufügen von Piperidin. — $Na.C_{17}H_{19}O_2$. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $Cu(C_{17}H_{19}O_2)_2$. Grüne Nadeln. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform mit bräunlichgrüner, in Aceton mit rein grüner Farbe, unlöslich in Wasser. — $Fe(C_{17}H_{19}O_2)_3$. Kaliumpermanganatähnlich gefärbte Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Aether und Alkohol mit portweinartiger Farbe.

1-Acetoxy-2-Benzoylcamphen $C_{19}H_{22}O_3 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.CO.C_6H_5}{\ddot{C}.O.CO.CH_3}$. *B.* Aus 1-Oxy-2-Benzoylcamphen und Acetanhydrid (F., *Soc.* **79**. 1002). — Rechteckige Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 107°. $[\alpha]_D^{21}$: +193,6° (0,5003 g in 25 ccm Chloroform). Liefert mit conc. Schwefelsäure ein Gemisch der beiden isomeren Benzoylcampher.

1-Benzoyloxy-2-Benzoylcamphen $C_{24}H_{24}O_3 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.CO.C_6H_5}{\ddot{C}.O.CO.C_6H_5}$. *B.* Aus Natriumcampher und Benzoylchlorid in Toluollösung (F., *Soc.* **79**, 991). Aus 1-Oxy-2-Benzoylcamphen durch Benzoylchlorid in Pyridin (F., *Soc.* **79**, 997). — Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 144°. Sehr leicht löslich in Aether und Eisessig, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{22}$: +189,7° (1,0016 g in 25 ccm Chloroform). Nicht flüchtig mit Dampf. Die alkoholische Lösung giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Benzanilid und 1-Oxy-2-Benzoylcamphen, mit Phenylhydrazin Benzoylphenylhydrazin und Oxy-Benzoylcamphen. Geht beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure über in ein Gemenge von α-Benzoylcampher (Ketoform, s. S. 218) und 1-Oxy-2-Benzoylcamphen.

Carbanilsäurederivat des 1-Oxy-2-Benzoylcamphens $C_{24}H_{25}O_3N = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.CO.C_6H_5}{\ddot{C}.O.CO.NH.C_6H_5}$. *B.* Aus Oxy-Benzoylcamphen und Phenylcarbonimid (F.). — Krystalle. Schmelzp.: 117°. Löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht löslich in Chloroform. $[\alpha]_D^{21}$: +190,8° (0,4913 g in 25 ccm Chloroform).

α-Benzoyl-α-Chlorcampher $C_{17}H_{19}O_2Cl = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl.CO.C_6H_5}{\dot{C}O}$. a) α'-Benzoyl-α-Chlorcampher. *B.* Aus 1-Oxy-2-Benzoylcamphen in KOH-Lösung durch Natriumhypochlorit neben dem stereoisomeren α-Benzoyl-α'-Chlorcampher (s. u.), von dem es durch seine grössere Löslichkeit in Alkohol getrennt wird (Forster, Micklethwait, *Soc.* **81**, 167). — Prismen aus Alkohol oder Ligroïn. Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{21}$: −27,9° in Chloroform (0,4185 g in 25 ccm). Alkoholisches Kali liefert Oxy-Benzoylcamphen neben α-Chlorcampher und Benzoësäure (F., M., *Soc.* **81**, 414).

b) α-Benzoyl-α'-Chlorcampher. *B.* Siehe oben α'-Benzoyl-α-Chlorcampher (F., M., *Soc.* **81**, 167). — Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 219°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol. $[\alpha]_D^{21}$: +26,2° in Chloroform (0,3973 g in 25 ccm). Alkoholisches Kali liefert nur α-Chlorcampher und Benzoësäure (F., M., *Soc.* **81**, 414).

α-Benzoyl-α-Bromcampher $C_{17}H_{19}O_2Br = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr.CO.C_6H_5}{\dot{C}O}$. a) α'-Benzoyl-α-Bromcampher. *B.* Man fügt zu einer 1½ Mol.-Gew. Natriumacetat enthaltenden Lösung von 1-Oxy-2-Benzoylcamphen in Eisessig eine solche von 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (Forster, Micklethwait, *Soc.* **81**, 164). — Sechsseitige Prismen aus Ligroïn. Nadeln aus Alkohol. Schmilzt bei 114°, vollständig aber erst bei 180°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Ligroïn, unlöslich in Alkali. $[\alpha]_D^{21}$: −10,0° in Benzol (0,5 g in 25 ccm), +10,3° in Chloroform (0,5029 g in 25 ccm). Geht durch HBr in α-Benzoyl-α'-Bromcampher (s. u.), durch alkoholisches Kali in 1-Oxy-2-Benzoylcamphen über.

b) α-Benzoyl-α'-Bromcampher. *B.* Bei Einwirkung von Kaliumhypobromit auf 1-Oxy-2-Benzoylcamphen in Pottaschelösung (F., M., *Soc.* **81**, 165). — Rechteckige Platten aus Alkohol. Sintert unter Schwärzung bei ca. 190°, schmilzt bei 214° zu hellbrauner Flüssigkeit unter Gasentwickelung. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn und Alkali. $[\alpha]_D^{21}$: −53,2° in Benzol (0,5015 g in 25 ccm), −19,3° in Chloroform (0,6451 g in 25 ccm). Durch alkoholisches Kali entsteht 1-Oxy-2-Benzoylcamphen.

α-Benzoyl-α-Jodcampher $C_{17}H_{19}O_2J = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CJ.CO.C_6H_5}{\dot{C}O}$. *B.* Beim Hinzufügen von Jod-Jodkaliumlösung zur Lösung von 1-Oxy-2-Benzoylcamphen in wässeriger Kalilauge (F., Jenkinson, *P. Ch. S.* Nr. 252). — Hellgelbe, am Licht röthlichbraun werdende Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 136°. $[\alpha]_D$: +47,7° in 2%iger Chloroformlösung. Die Lösungen in organischen Flüssigkeiten zersetzen sich rasch.

α-Benzoyl-α-Nitrocampher $C_{17}H_{19}O_4N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C(NO_2).CO.C_6H_5 \\ \vdots \\ CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 1-Oxy-2-Benzoylcamphen beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure in Eisessig oder beim Einleiten von Stickstoffperoxyd in die Chloroformlösung (Forster, Jenkinson, *P. Ch. S.* Nr. 252). — Rechteckige Platten. Schmelzp.: 225° (Zersetzung). $[\alpha]_D$: + 245,2° in 2%iger Chloroformlösung. Schwer löslich. 1 Thl. löst sich in 40 Thln. siedendem Alkohol. Unlöslich in wässerigen Alkalien. Indifferent gegen $FeCl_3$. Alkoholisches Kali zerlegt in α-Nitrocampher und Benzoësäure.

Enolform des o-Nitrobenzoylcamphers $C_{17}H_{19}O_4N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C.CO.C_6H_4.NO_2 \\ \vdots\vdots \\ C.OH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Mutterlaugenpräparaten, welche bei der Gewinnung des α-m-Nitrobenzoyl-α-Bromcamphers (s. u.) entfallen, durch Reduction mit alkoholischer Kalilauge neben der m-Verbindung (s. u.) (Forster, Micklethwait, *Soc.* **81**, 412). — Hellbraune Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 118°. $[\alpha]_D^{21}$: + 44,5° (0,4647 g in 25 ccm Chloroform), steigt nach mehrtägigem Stehen bis $[\alpha]_D$: + 60,5°.

Enolform des m-Nitrobenzoylcamphers $C_{17}H_{19}O_4N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C.CO.C_6H_4.NO_2 \\ \vdots\vdots \\ C.OH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus α-m-Nitrobenzoyl-α-Bromcampher (s. u.) durch Reduction mit alkoholischer Kalilauge (F., M., *Soc.* **81**, 410). — Rosafarbene Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 106—107°. Die alkoholische Lösung giebt mit $FeCl_3$ Purpurfärbung. Die Lösung in Chloroform entfärbt Brom. Die Lösung in Alkalihydroxyd reducirt $KMnO_4$ in der Kälte. $[\alpha]_D^{20}$: + 209,5° (0,4892 g in 25 ccm Chloroform). Die Ketoform wurde nicht erhalten, doch sinkt die specifische Drehung der Chloroformlösung im Laufe weniger Tage bis $[\alpha]_D$: + 200,1°. Geht durch Brom in Eisessiglösung in m-Nitrobenzoylbromcampher über. Oxydation mit $KMnO_4$ liefert Camphersäure (Spl. Bd. I, S. 341) und m-Nitrobenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 771).

Acetylderivat des m-Nitrobenzoylcamphers $C_{19}H_{21}O_5N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C.CO.C_6H_4.NO_2 \\ \vdots\vdots \\ C.O.CO.CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus dem Enol-m-Nitrobenzoylcampher und Acetanhydrid (F., M., *Soc.* **81**, 411). — Hellbraune Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung ist gegen $FeCl_3$ indifferent.

α-m-Nitrobenzoyl-α-Nitrocampher $C_{17}H_{18}O_6N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C(NO_2).CO.C_6H_4.NO_2 \\ \vdots \\ CO\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Auflösen von α-Benzoyl-α-Nitrocampher (s. o.) in rauchender Salpetersäure (F., J., *P. Ch. S.* Nr. 252). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 176—177° (Zersetzung). $[\alpha]_D$: + 190,6° in 2%iger Chloroformlösung. Alkoholisches Kali zerlegt in α-Nitrocampher und m-Nitrobenzoësäure.

α-m-Nitrobenzoyl-α-Chlorcampher $C_{17}H_{18}O_4NCl = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CCl.CO.C_6H_4.NO_2 \\ \vdots \\ CO\end{smallmatrix}$.

a) α'-m-Nitrobenzoyl-α-Chlorcampher. *B.* Aus α'-Benzoyl α-Chlorcampher (S. 219) und rauchender Salpetersäure (Forster, Micklethwait, *Soc.* **81**, 412). — Hellgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 72—74°. $[\alpha]_D^{20}$: + 40,4° (0,5616 g in 25 ccm Chloroform). Bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge entsteht α-Chlorcampher (Spl. zu Bd. III, S. 488) und m-Nitrobenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 771).

b) α-m-Nitrobenzoyl-α'-Chlorcampher. *B.* Aus α-Benzoyl-α'-Chlorcampher (S. 219) und rauchender Salpetersäure (F., M., *Soc.* **81**, 412). — Fast farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 110°. $[\alpha]_D^{21}$: + 7,1° (0,4379 g in 25 ccm Chloroform). Alkoholische Kalilauge liefert ebenfalls α-Chlorcampher und m-Nitrobenzoësäure (vgl. oben sub a).

α-m-Nitrobenzoyl-α-Bromcampher $C_{17}H_{18}O_4NBr = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CBr.CO.C_6H_4.NO_2 \\ \vdots \\ CO\end{smallmatrix}$.

a) α'-m-Nitrobenzoyl-α-Bromcampher. *B.* Aus α'-Benzoyl-α-Bromcampher (S. 219) und rauchender Salpetersäure (Forster, Micklethwait, *Soc.* **81**, 409). — Hellgelbe Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 93—94°. $[\alpha]_D^{21}$: + 87,9° (0,4906 g in 25 ccm Chloroform).

b) α-m-Nitrobenzoyl-α'-Bromcampher. *B.* Aus α-Benzoyl-α'-Bromcampher (S. 219) und rauchender Salpetersäure (F., M., *Soc.* **81**. 409). — Hellgelbe Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 101—102°. $[\alpha]_D^{21}$: — 26,1° (0,4624 g in 25 ccm Chloroform).

5. Oxycholestenon $C_{27}H_{40}O_2$ *s. Spl. Bd. II, S. 673.*

E. *Diketone $C_nH_{2n-18}O_2$ (*S. 280—302*).

2. *Benzil $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ (*S. 280—297*). *B.* Bei längerem Erhitzen von Benzoïn (S. 163) auf 280° (ENGLER, GRIMM, *B.* **30**, 2923). Entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von Eisessig, mit oder ohne Zinkstaub, auf Benzoïn (SUDBOROUGH, *Soc.* **71**, 219—220). Bei der elektrolytischen Oxydation des Benzoïns in alkoholisch-salzsaurer Lösung (JAMES, *Am. Soc.* **21**, 889). „Benzilnatrium" (s. u.) bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Benzoësäureester (NEF, *A.* **308**, 292). — Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOJAWLENSKY, *Ph. Ch.* **27**, 588. Benzil giebt bei der elektrolytischen Reduction, in alkoholischer Natronlauge gelöst, Benzoïnpinakon (Spl. Bd. II, S. 679) und eine bei 175° schmelzende Verbindung $C_{28}H_{26}O_3$ (KAUFFMANN, *C.* **1898** I, 1232). Durch elektrolytische Oxydation in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung entsteht Benzoësäure, durch elektrolytische Reduction in alkoholisch-schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung Benzoïn (J., *Am. Soc.* **21**, 889). Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure wird Stilbendiol-Diacetat (Spl. Bd. II, S. 675) gebildet (THIELE, *A.* **306**, 142). Die *Färbung mit alkoholischem Kali (*S. 281, Z. 13—17 v. o.*) tritt nur auf, wenn das Benzil etwas Benzoïn beigemengt enthält (BAMBERGER, SCHOLL, *B.* **32**, 1809). Durch Einwirkung von Natrium auf das in absolutem Aether gelöste Benzil (BECKMANN, PAUL, *A.* **266**, 23) entsteht als tief violett gefärbtes Pulver „Benzilnatrium", welches durch verdünnte Schwefelsäure in gleiche Theile Benzil und Benzoïn zerlegt wird. Benzoylchlorid in der Kälte, sowie Benzoësäureanhydrid reagiren mit diesem Salze unter Bildung von Stilbendiol-Dibenzoat (Isobenzil, s. Spl. Bd. II, S. 716) und Benzil neben NaCl und Natriumbenzoat (N., *A.* **308**, 286). Benzil liefert beim Erhitzen mit Benzylalkohol auf 100° Benzoïn und Benzaldehyd (KNOEVENAGEL, ARNDTS, *B.* **35**, 1989). Ueber Condensationsproducte mit Resorcin siehe unten. Liefert beim Zusammenschmelzen mit Dialkyl-m-Aminophenolen rothe basische Farbstoffe, deren alkoholische Lösung intensiv gelbroth fluorescirt (BAYER & Co., D.R.P. 57151; *Frdl.* **II**, 88, 562). Reagirt mit Nitrobenzaldehyden und wässerigem Ammoniak unter Bildung von Nitrolophinen (Spl. zu Bd. IV, S. 1081), nebenher entsteht Benzilam (Hptw. Bd. IV, S. 474) (TRÖGER, *J. pr.* [2] **64**, 530). Benzil liefert mit Lävulinsäure + alkoholischem Kali zwei isomere Anhydrobenzillävulinsäuren (Spl. Bd. II, S. 1104—1105) Condensirt sich unter der Einwirkung von KOH mit Homologen des Acetons unter Bildung von Homologen des Anhydroacetonbenzils (S. 192—194); es entstehen meist α- und β-Verbindungen nebeneinander, doch wiegen bei Anwendung heisser, wässeriger Kalilauge die letzteren, bei Anwendung kalter, absolut-alkoholischer Kalilauge die ersteren vor (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1025). Condensirt sich mit Acetophenon (S. 90) in Gegenwart von freiem Alkali oder von Natriumäthylat zu α,β-Dibenzoylstyrol (S. 238) und Dibenzoyldiphenylbutadiën (S. 241) (J. WISLICENUS, LEHMANN, *A.* **302**, 195). Zur Condensation mit Ketonen und Ketonsäuren s. auch: JAPP u. A., *Soc.* **71**, 123, 139, 144.

S. 281, Z. 17—18 v. o. streiche den Passus: „Mit sehr verdünntem .... Aethyldibenzil $C_{30}H_{24}O_4$ (s. u.)."

S. 281, Z. 35 v. o. statt: „Dehydroacetondibenzil" lies: „Anhydroacetondibenzil".

Verbindung mit Schwefelsäure $C_{14}H_{10}O_2 + H_2SO_4$. *B.* Durch Lösen von Benzil in H_2SO_4 (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 355). — Schmelzp.: 65—70°.

Verbindungen des Benzils mit Resorcin. Verbindung $C_{38}H_{26}O_6$ =

$$O<\begin{matrix}C_6H_3.OH\\C_6H_3.OH\end{matrix}>C(C_6H_5).(H_5C_6).C<\begin{matrix}C_6H_3.OH\\C_6H_3.OH\end{matrix}>O$$

? *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von Benzil mit Resorcin (Spl. Bd. II, S. 564) auf 160°, neben anderen Producten (H. v. LIEBIG, *B.* **32**, 2332). — Rhombische Blättchen aus Benzol. Vier- oder sechsseitige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 168°. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft dunkelroth.

Verbindung $C_{38}H_{26}O_6 + 11H_2O$. *B.* Durch Kochen der Verbindung $C_{38}H_{26}O_6$ (s. o.) mit Natronlauge und Ansäuern der Lösung (H. v. L., *B.* **32**, 2332). — Rhomboëderähnliche Krystalle aus Alkohol, die an der Luft verwittern und beim Trocknen in die wasserfreie Verbindung übergehen. Unlöslich in Benzol.

Verbindung $C_{38}H_{26}O_6 + 1^1/_2H_2O$. *B.* Durch Schmelzen von Benzil mit Resorcin in Gegenwart von $ZnCl_2$, Lösen der Schmelze in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure (H. v. L., *B.* **32**, 2333). — Rothe Flocken. Schmelzp.: 114°. Die Lösung in Natronlauge ist rothbraun bezw., falls sehr verdünnt, rosaroth und fluorescirt grün. Färbt die thierische Faser salmroth bis braun, während das Nitroderivat gelb bis braun, das Bromproduct rosaroth bis roth färbt.

Verbindung $C_{38}H_{26}O_6 + 2H_2O$. *B.* Scheidet sich allmählich aus den sauren

Filtraten von der Verbindung $C_{38}H_{26}O_6 + 1^1/_2 H_2O$ (S. 221) ab (H. v. L., *B.* **32**, 2333). — Nadelaggregate. Geht beim Erwärmen in die Verbindung $C_{38}H_{26}O_6$ (S. 221) über.

4,4'-Dichlorbenzil $C_{14}H_8O_2Cl_2 = (C_6H_4Cl.CO.)_2$. *B.* Aus 4,4'-Dichlorhydrobenzoïn durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (Montagne, *R.* **21**, 19). — Intensiv gelb gefärbte Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 200°. Wenig löslich in heissem Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali in 4,4'-Dichlorbenzilsäure übergeführt.

***Dinitrobenzil** $C_{14}H_8O_6N_2 = C_{14}H_8O_2(NO_2)_2$ (*S. 282*). *B.* Die beiden isomeren Dinitrobenzile entstehen auch bei 2-stdg. Erwärmen von 2 g 4,5-Diphenyloktandion(2,7) (S. 231) mit 20 g conc. Salpetersäure (Harries, Eschenbach, *B.* **29**, 2124). — *Darst.* Direct durch Einwirkung von HNO_3 auf Benzoïn (Poirrier, Rosenstiehl, D.R.P. 44269; *Frdl.* **II**, 442). — Reduction in alkalischer Lösung und Umwandlung der Reductionsproducte in Azofarbstoffe: vgl. P., R., D.R.P. 44269, 45789; *Frdl.* **II**, 442—443.

***Aethyldibenzil** (*S. 283, Z. 1 v. o.*) *und* ***Acetyläthyldibenzil** (*S. 283, Z. 13 v. o.*) *sind hier zu streichen.* Vgl. dazu: Japp, *Soc.* **71**, 297.

*Ammoniakderivate des Benzils (*S. 283—287*). a) ***Imabenzil** $C_{35}H_{28}O_3N_2$ $= \begin{matrix} C_6H_5.\ddot{C}—NH \\ C_6H_5.\dot{C}—N— \end{matrix}{>}C(OH).C_6H_5$; $C_6H_5.CO.C(OH).C_6H_5$? (*S. 283*). *Darst.* Durch Einleiten von NH_3-Gas in eine alkoholische Lösung von Benzil unter Kühlung (Pinner, *B.* **35**, 4138).

S. 283, Z. 29 v. o. statt: „$C_{14}H_{10}N_2$" lies: „$C_{14}H_{10}O_2$".

b) ***Benzilimid** $C_{21}H_{17}O_2N$ (*S. 283*). Schmelzp.: 138—139° (P., *B.* **35**, 4138).

S. 284, Z. 25 v. o. statt: „$C_{16}H_6N_6$" lies: „$C_{16}H_{16}N_6$".

S. 285, Z. 4, 5, 7 u. 10 v. o. statt: „Naphtylbenzil" lies: „Naphtilbenzil" bezw. statt: „Dinaphtylbenzil" lies: „Dinaphtilbenzil".

S. 285, Z. 13 v. u. statt: „Jacobsen" lies: „Jacobson".

S. 285, Z. 4 v. u. muss die Strcturformel lauten: $(C_2H_5.O)_2C_6H_2{<}\begin{matrix} N:C.C_6H_5 \\ N:\dot{C}.C_6H_5 \end{matrix}$.

S. 286, Z. 13 v. u. bis S. 287, Z. 26 v. o. Die Artikel sind hier zu streichen. Vgl. die Artikel über Diamino-o-Dioxystilben u. s. w. im Hptw. Bd. II, S. 994 und Berichtigung dazu im Spl. Bd. II, S. 604.

*Hydrazinderivate des Benzils (*S. 287—288*). Condensation von Benzil mit m-Hydrazinobenzoësäure vgl.: Bayer & Co., D.R.P. 54777; *Frdl.* **II**, 480.

Bis-Benzoylphenylazimethylen $[C_6H_5.CO.C(C_6H_5):N—]_2$ *s. Hptw. Bd. III, S. 225.*

Benzilmonosemicarbazon $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.C(:N.NH.CO.NH_2).CO.C_6H_5$. *B.* Zu einer Lösung von 2 g Benzil und 1 g Kaliumacetat in 45 g Alkohol setzt man eine solche von 1 g Semicarbazidchlorhydrat in 8 g Wasser, klärt die trübe Mischung durch Zusatz von Wasser + Alkohol und lässt bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen (Biltz, Arnd, *B.* **35**, 345; vgl. Posner, *B.* **34**, 3979). — Achteckige Tafeln aus Alkohol. Schmilzt unscharf bei 174—175° (bei schnellem Erhitzen). Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Chloroform und Alkohol, schwer in Benzol, sehr wenig in Aether und Ligroïn. Löst sich beim Erwärmen mit conc. Salzsäure langsam, bis plötzlich Spaltung unter Abscheidung von Benzil eintritt. Geht beim Kochen der alkoholischen Lösung in Diphenyloxytriazin (Hptw. Bd. IV, S. 1190) über.

Benzildisemicarbazon $C_{16}H_{16}O_2N_6 = C_6H_5.C(:N.NH.CO.NH_2).C(:N.NH.CO.NH_2).C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer Lösung von äquimolecularen Mengen Benzil, Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in verdünntem Alkohol; daneben entsteht Diphenyloxytriazin (Hptw. Bd. IV, S. 1190), von dem es durch seine Unlöslichkeit in Alkohol getrennt werden kann (B., A., *B.* **35**, 346). — Blättchen aus viel Alkohol. Zersetzt sich bei 243—244° (corr.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, sehr wenig in Chloroform, Benzol. Beim Erwärmen mit conc. Salzsäure tritt Spaltung ein.

*Hydroxylaminderivate des Benzils (*S. 288—295*). ***Benziloxim** $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5.CO.C(:N.OH).C_6H_5$ (*S. 288—291*). α- und γ-Benzilmonoxim liefern mit Stickstofftetroxyd Benzil und p-Nitrobenzil neben kleinen Mengen von Benzoësäure und p-Nitrobenzoësäure (Ponzio, *J. pr.* [2] **62**, 543). Brechungsvermögen der Benziloxime: Brühl, *B.* **29**, 2906.

a) *α-Derivat (*S. 288—289*) $\begin{matrix} N.OH \\ \ddot{} \\ C_6H_5.C.CO.C_6H_5 \end{matrix}$. Wird bei der Behandlung mit PCl_5 primär in Benzoylbenzimidchlorid verwandelt, und nebenbei entsteht ein wenig von der

Benzoylverbindung des β-Benzilmonoxims (s. u.) (Beckmann, Sandel, *A.* **296**, 279). Verhalten gegen NH_3: Hantzsch, Dollfus, *B.* **35**, 262.

b) *$\gamma(\beta)$-Derivat (besser als β-Derivat zu bezeichnen) (*S. 289—290*) $\begin{matrix} C_6H_5.C.CO.C_6H_5 \\ HO.N \end{matrix}$.

S. 289, Z. 16 v. u. statt: „nahezu unlösliches" lies: „nahezu völlig lösliches".
S. 290, Z. 25 v. o. statt: „γ-Benzildioxims" lies: „γ-Benziloxims".

Benzoylderivat des β-Benzilmonoxims $C_{21}H_{15}O_3N = \begin{matrix} C_6H_5.CO.O.N \\ C_6H_5.C.CO.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Als Nebenproduct (neben Benzoylbenzimidchlorid) bei der Einwirkung von PCl_5 auf α-Benzilmonoxim (B., S., *A.* **296**, 283). — Schmelzp.: 137°. Kann durch KOH zu Benzoësäure und β-Oxim verseift werden.

Nitrobenziloxim *siehe Hptw. Bd. III, S. 281.*

***Benzildioxime** $C_{14}H_{12}O_2N_2 = [C_6H_5.C(:N.OH)-]_2$ (*S. 291—295*). b) *β-Verbindung, Benzil-anti-Dioxim $\begin{matrix} C_6H_5.C-C.C_6H_5 \\ HO.N \quad N.OH \end{matrix}$ (*S. 292—293*). — Verbindung mit Aethylenglykol $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 1^1/_2C_2H_6O_2$ (Petrenko-Kritschenko, *B.* **33**, 855). — Verbindung mit Glycerin $C_{14}H_{12}O_2N_2 + {}^1/_2C_3H_8O_3$ (P.-K.). — Verbindung mit Benzol $C_{14}H_{12}O_2N_2 + C_6H_6$ (P.-K.). — Verbindung mit Essigsäure $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 1^1/_2C_2H_4O_2$ (P.-K.). — Verbindung mit Anilin $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 2C_6H_7N$ (P.-K.). — Verbindung mit Pyridin $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 2C_5H_5N$ (P.-K.). — Verbindung mit Aceton $C_{14}H_{12}O_2N_2 + C_3H_6O$ (P.-K.).

*S. 293, Z. 20 v. o. statt: „β-**Benzyl** ...." lies: „β-**Benzil** ....".*
S. 293, Z. 10 v. u. statt: „Thln." lies dreimal: „g".

oo'-Dichlorbenzil-anti-Dioxim $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2 = \begin{matrix} ClC_6H_4.C-C.C_6H_4Cl \\ HO.N \quad N.OH \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen des entsprechenden syn-Dioxims (s. u.) mit Alkohol (Werner, Bloch, *B.* **32**, 1984). — Mikroskopische Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 270°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Benzol und Alkohol.

Diacetylderivat $C_{18}H_{14}O_4N_2Cl_2 = [Cl.C_6H_4.C(:N.O.CO.CH_3)-]_2$. *B.* Durch Aufkochen des anti-Dioxims (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (W., B., *B.* **32**, 1984). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 157°. Reichlich löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol. Liefert bei der Einwirkung verdünnter Alkalien das anti-Dioxim zurück.

Dipropionylderivat $C_{20}H_{18}O_4N_2Cl_2 = [Cl.C_6H_4.C(:N.O.CO.C_2H_5)-]_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 105° (W., B., *B.* **32**, 1985).

oo'-Dichlorbenzil-syn-Dioxim $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2 = \begin{matrix} Cl.C_6H_4.C-\!\!-\!\!-C.C_6H_4Cl \\ N.OH \quad HO.N \end{matrix}$. *B.* Durch Reduction von o-Dichlorbenzildioximsuperoxyd (s. u.) mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol, neben dem anti-Dioxim (s. o.) (W., B., *B.* **32**, 1982). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 226—227°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

Diacetylderivat $C_{18}H_{14}O_4N_2Cl_2 = [Cl.C_6H_4.C(:N.O.CO.CH_3)-]_2$. *B.* Durch Lösen des syn-Dioxims (s. o.) in Essigsäureanhydrid (W., B., *B.* **32**, 1983). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 129°. Wird von Alkalien in Bis-o-chlorphenylfurazan (s. u.) übergeführt.

Dipropionylderivat $C_{20}H_{18}O_4N_2Cl_2 = [Cl.C_6H_4.C(:N.O.CO.C_2H_5)-]_2$. Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Benzol (W., B., *B.* **32**, 1984).

Anhydrid des oo'-Dichlorbenzil-syn-Dioxims, Bis-o-chlorphenylfurazan $C_{14}H_8ON_2Cl_2 = \begin{matrix} Cl.C_6H_4.C \quad C.C_6H_4Cl \\ N.O.N \end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen des Diacetyl- oder Dipropionyl-Esters des o-Dichlorbenzil-syn-Dioxims (s. o.) mit Kalilauge (W., B., *B.* **32**, 1985). — Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn. Indifferent gegen Säuren und Alkalien.

o-Nitrobenzildioxim *siehe Hptw. Bd. III, S. 281.*

***Benzildioximsuperoxyd** $C_{14}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C-\!\!-C.C_6H_5 \\ N.O.N \end{matrix}$ (*S. 294—295*). *B.* Beim Zerfall der Dibenzhydroximsäure (neben Dibenzhydroxamsäure und Benzoësäure) (Werner, Skiba, *B.* **32**, 1654). Durch Einwirkung von m-chlor-, m- und p-nitro-benzoësaurem Silber auf Benzhydroximsäurechlorid (W., S.).

oo'-Dichlorbenzildioximsuperoxyd $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2 = \begin{matrix} ClC_6H_4.C-\!\!-\!\!-C.C_6H_4Cl \\ N.O.N \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid mit verdünnter Natronlauge (neben

o-Chlorbenzhydroxamsäure) (W., B., *B.* **32**, 1982). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. Indifferent gegen Säuren und Basen. Liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol o,o'-Dichlorbenzil-syn-Dioxim (S. 223).

***Dinitrobenzildioximhyperoxyd** $C_{14}H_8O_6N_4 = \begin{array}{c} NO_2.C_6H_4.C - C.C_6H_4.NO_2 \\ N.O.O.N \end{array}$ (*S. 295*).

a) *m-Derivat (*S. 295*). *B.* Durch Schütteln von m-Nitrobenzhydroximsäurechlorid mit m-nitrobenzoësaurem Silber in Aether, neben m-Nitrobenzoyl-m-Nitrobenzhydroxamsäure und m-Nitrobenzoësäure (W., Skiba, *B.* **32**, 1662). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 182—184°.

b) *p-Derivat (*S. 295*). *B.* Bei der Einwirkung von p-nitrobenzoësaurem oder benzoësaurem Silber auf p-Nitrobenzhydroximsäurechlorid, neben p-Nitrobenzoësäure (W., S., *B.* **32**, 1664). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 196—198°.

Diäthylmercaptol des Benzils $C_{18}H_{20}OS_2 = C_6H_5.C(S.C_2H_5)_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Aethylmercaptan (Hptw. Bd. I, S. 348) und Benzil in Gegenwart wasserentziehender Mittel (HCl oder $ZnCl_2$) (Laguet, *Bl.* [3] **23**, 508; Posner, *B.* **33**, 2989). — Weisse Prismen aus Alkohol oder Oktaëder aus Essigsäure. Schmelzp.: 73—74° (L.); 59,5—60° (P.). Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder HNO_3 Benzil.

Diphenylmercaptol des Benzils $C_{26}H_{20}OS_2 = C_6H_5.C(S.C_6H_5)_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Benzil und Thiophenol (4 Mol.-Gew.) (Spl. Bd. II, S. 467) durch Condensation (Posner, *B.* **35**, 500). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 138° (corr.). Giebt beim Oxydiren mit $KMnO_4$ Benzil.

Dibenzylmercaptol des Benzils $C_{28}H_{24}OS_2 = C_6H_5.C(S.C_7H_7)_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Benzil und Benzylmercaptan (4 Mol.-Gew.) (Hptw. Bd. II, S. 1052) (P., *B.* **35**, 500). — Rhombische (?) Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 101—103° (corr.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Giebt beim Oxydiren mit $KMnO_4$ Benzil.

***4,4'-Dimethoxybenzil, Anisil** $C_{16}H_{14}O_4 = H_3C.O.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.O.CH_3$ (*S. 295, Z. 19 v. u.*). *Darst.*: Biltz, Wienands, *A.* **308**, 8.

3,6,3',6'-Tetrachlor-4,4'-Dioxybenzil $C_{14}H_6O_4Cl_4 = HO.C_6H_2Cl_2.CO.CO.C_6H_2Cl_2.OH$. *B.* Beim Behandeln der rothen Verbindung $C_{14}H_4O_2Cl_6$ (Spl. Bd. II, S. 606, Z. 7 v. o.) mit Wasser, Methylalkohol oder Essigsäure (Zincke, *J. pr.* [2] **59**, 233). — Farblos. Schmelzpunkt: 275°. Alkalilöslich. Giebt mit o-Phenylendiamin ein Azin.

Bis-Methylenäther des 3,4,3',4'-Tetraoxybenzils, Piperil $C_{16}H_{10}O_6 = CH_2:O_2:C_6H_3.CO.CO.C_6H_3:O_2:CH_2$. *B.* Aus Piperoïn (Hptw. Bd. III, S. 227, Z. 13 v. u.) durch Oxydation in siedender alkoholischer Lösung mittels Fehling'scher Lösung oder mittels eines Luftstromes in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Alkali (Biltz, Wienands, *A.* **308**, 11). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 171,5°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heissem Benzol. Durch Einwirkung von Alkalien, selbst Schmelzen, entsteht neben harzigen Substanzen Piperonylsäure (Spl. Bd. II, S. 1028), nicht aber eine Piperilsäure.

Monoxim $C_{16}H_{11}O_6N = CH_2:O_2:C_6H_3.CO.C(:N.OH).C_6H_3:O_2:CH_2$. *B.* Aus Piperil (s. o.) und Hydroxylaminchlorhydrat in schwach salzsaurer, alkoholischer Lösung (B., W., *A.* **308**, 13). — Derbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 199°. Schwer löslich in Aether und Wasser, leicht in heissem Benzol, unlöslich in Ligroïn. Wird beim Erhitzen mit absolutem Alkohol in geschlossener Röhre auf 140° nicht in ein Isomeres umgewandelt.

Dioxim $C_{16}H_{12}O_6N_2 = CH_2:O_2:C_6H_3.C(:N.OH).C(:N.OH).C_6H_3:O_2:CH_2$. *B.* Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Piperil oder Piperilmonoxim (s. o.) (B., W., *A.* **308**, 14). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 244° (Zersetzung). Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in heissem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn.

3. *Ketone $C_{15}H_{12}O_2$ (*S. 297*).

1) ****Dibenzoylmethan (Benzoylacetophenon) und α-Oxybenzalacetophenon*** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ und $C_6H_5.C(OH):CH.CO.C_6H_5$ (*S. 297*). a) *Saure Form, Keto-Enolform des Dibenzoylmethans, α-Oxybenzalacetophenon $C_6H_5.C(OH):CH.CO.C_6H_5$ (*Die im Hptw. Bd. III, S. 297, Z. 10—28 v. o. behandelte Verbindung*). Zur Constitution vgl.: J. Wislicenus, *A.* **308**, 221. {*B.* Beim Behandeln .... Acetophenon, Aethylbenzoat .... Natriumäthylat .... (Claisen, *B.* **20**, 655}; D.R.P. 40747; *Frdl.* **I**, 217). Durch Lösen von Benzoylphenylacetylen (S. 187) in conc. kalter Schwefelsäure und Fällen der Lösung mit Eis (Nef, *A.* **308**, 277). Neben der nichtsauren Form des Dibenzoylmethans (S. 225) bei der Zersetzung von α-Benzalacetophenondibromid (S. 166) durch

siedende alkoholische Natronlauge; Abscheidung und Reinigung durch die Kupferverbindung (J. WISLICENUS, *A.* **308**, 241). Aus den Alkyläthern, welche durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Natriumalkoholat auf α-Benzalacetophenondibromid entstehen, durch Kochen mit Salzsäure (POND, MAXWELL, NORMAN, *Am. Soc.* **21**, 964; P., YORK, MOORE, *Am. Soc.* **23**, 792). Aus β-Benzalacetophenondibromid (S. 166) durch folgeweise Behandlung mit 2 Mol.-Gew. Natriummethylat und Kochen mit Essigsäure (P., Y., M.). Aus dem nichtsauren Dibenzoylmethan durch Umlagerung mittels Säuren oder Alkalien (J. W., *A.* **308**, 243). — *Darst.* Durch Condensation von Benzoësäureäthylester und Acetophenon (S. 90) mittels alkoholischen Kalis (Ausbeute: 75%) (BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 2372). — Krystallisirt aus Alkohol, Methylalkohol, Aether und Petroleumäther fast immer in nahezu quadratischen Tafeln, selten in flachen Prismen. Schmelzp.: 77,5—78° (J. W.; P., Y., M.). Kp: oberhalb 250° (theilweise Zersetzung). Kp_{18}: 219—221°. 100 Thle. Alkohol lösen bei 19,5° 4,43 Thle. (J. W., SCHMIDT, *A.* **308**, 239). Aus den alkalischen Lösungen fällt CO_2 die unveränderte Verbindung. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *B.* **30**, 959; *Ph. Ch.* **23**, 311. Wird durch Phenylisocyanat in ein Carbanilsäurederivat (s. u.) übergeführt (J. W., LÖWENHEIM, WELLS, *C.* **1897** II, 261). Mit Hydrazinhydrat bildet sich 3,5-Diphenylpyrazol (Hptw. Bd. IV, S. 1028) (J. W., *A.* **308**, 254), mit Phenylhydrazin 1,3,5-Triphenylpyrazol (Hptw. Bd. IV, S. 1028) (J. W.), mit Hydroxylamin 1,3-Diphenylisoxazol (S. 168) (J. W., L., W.). $KMnO_4$ oxydirt die in Benzol gelöste Verbindung rasch zu Benzoësäure und Benzoylameisensäure (Spl. Bd. II, S. 940) (J. W., *A.* **308**, 237). Schmelzendes Kali bei 200° liefert Benzoësäure und Methan (J. W., L., *A.* **308**, 246). Wird durch längeres Stehen mit Alkali, rasch durch Kochen mit 50%iger Kalilauge in Benzoësäure und Acetophenon gespalten. Bleibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unverändert. Condensation mit Resorcin (Spl. Bd. II, S. 564) in Eisessig bei Gegenwart von HCl führt zum 2,4-Diphenyl-7-Oxy-Benzopyranol(4) (Spl. zu Bd. III, S. 737) (B., v. S.). — Kupferverbindung $Cu(C_{15}H_{11}O_2)_2$. *B.* Entsteht aus Oxybenzalacetophenon und Kupferacetat in alkoholischer Lösung. Graugrüner, schimmernder Niederschlag, bezw. grüne Nädelchen (aus siedendem Benzol) (J. W., *A.* **308**, 228). Schmelzp.: 294—301° (unter Zersetzung) (P., Y., M.). Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Chloroform und Benzol.

Carbanilsäurederivat des α-Oxybenzalacetophenons $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5.C(O.CO.NH.C_6H_5):CH.CO.C_6H_5$. *B.* Entsteht aus dem α-Oxybenzalacetophenon durch Phenylisocyanat (Spl. Bd. II, S. 183) in der Kälte (J. W., L., W., *C.* **1897** II, 261; J. W., *A.* **308**, 235). — Nädelchen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 181°. Sehr wenig löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

b) Nichtsaure Form des Dibenzoylmethans $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ (?) = $C_6H_5.\overline{CH.CH}.CO.C_6H_5$ (?) [O-Brücke zwischen den beiden CH] (vgl. J. W., *A.* **308**, 259). *B.* Entsteht neben α-Oxybenzalacetophenon (S. 224) durch Zersetzung des α-Benzalacetophenondibromids mittels alkoholischer Natronlauge; führt man das Benzalacetophenondibromid durch Kaliumacetat zunächst in 7-Brombenzalacetophenon (S. 179) über und zersetzt letzteres mit alkoholischer Natronlauge, so entsteht nur wenig Oxybenzalacetophenon neben viel nichtsaurem Dibenzoylmethan. Aus Gemischen dieser beiden isomeren Ketone schafft man das Oxybenzalacetophenon durch Fällung mit Kupferacetat in alkoholischer Lösung als Kupfersalz fort (J. W., *A.* **308**, 241). — Krystallisirt stets in Prismen. Schmelzp.: 77,5—78° (J. W., L., W., *C.* **1897** II, 261). Destillirt oberhalb 250° bei Atmosphärendruck unter Verkohlung und theilweiser Zersetzung, theilweise aber unverändert. Siedet unter 18 mm Druck bei 219° bis 221° völlig unverändert, ohne Umlagerung in das Isomere. 100 Thle. Alkohol lösen bei 19,5° 8,65 Thle. Dibenzoylmethan (J. W., SCHMIDT, *A.* **308**, 239). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *B.* **30**, 559; *Ph. Ch.* **23**, 311. Wird nicht von Alkalien aufgenommen. Wird, wahrscheinlich nach vorher erfolgtem theilweisen Uebergang in Oxybenzalacetophenon, durch $FeCl_3$ nur allmählich gefärbt und durch Alkali in Benzoësäure und Acetophenon gespalten. Wird nicht durch Kupferacetat gefällt (Trennung von Oxybenzalacetophenon) (J. W., *A.* **308**, 229). Wird in Benzollösung durch $KMnO_4$ erst bei lange dauernder Einwirkung zu einem Gemisch von Benzoësäure und Benzoylameisensäure oxydirt (J. W., *A.* **308**, 237). Wird durch conc. Schwefelsäure, Salzsäure und eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol in α-Oxybenzalacetophenon umgelagert (J. W., *A.* **308**, 243). Verhält sich beim Kochen mit 50%iger Kalilauge, sowie beim Schmelzen mit Kali dem Oxybenzalacetophenon gleich (J. W., L., *A.* **308**, 246). Verhält sich gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Hydrazinhydrat und Semicarbazid wie α-Oxybenzalacetophenon; auch bei starkem Ueberschuss dieser Agentien setzt es sich nur mit einem Molekül dieser Agentien um. Bleibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unverändert. Reagirt nicht mit Phenylisocyanat.

Dibenzoylmethansemicarbazon $C_{16}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5.C(OH):CH.C(:N.NH.CO.NH_2).C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat oder freiem Semicarbazid auf alkoholische Lösungen von α-Oxybenzalacetophenon oder nichtsaurem Dibenzoylmethan (J. Wislicenus, *A.* **308**, 255). — Täfelchen (aus warmem Aether). Schmelzp.: 187° (Zersetzung unter Gasentwickelung) bei langsamem, 205° bei schnellem Erhitzen. Geht bei kurzem Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure in das Chlorhydrat des 3,5-Diphenylpyrazols (Hptw. Bd. IV, S. 1028) über (J. W.; vgl. auch: Posner, *B.* **34**, 3984).

Dibenzoylmethanoxim $C_{15}H_{13}O_2N = {C_6H_5 \atop HO}\!\!>\!C:CH.C\!<\!{NOH \atop C_6H_5}$ oder $C_6H_5.\overset{\ulcorner O \urcorner}{CH.CH}.C(:N.OH).C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung eines grossen Ueberschusses (4 Mol.-Gew.) freien Hydroxylamins auf alkoholische Lösungen von 1 Mol.-Gew. α-Oxybenzalacetophenon oder nichtsaurem Dibenzoylmethan (J. W., Wells, *A.* **308**, 250). — Glasglänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 165°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird in alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Verdünnte Salzsäure sowie verdünntes Alkali wandeln es in Diphenylisoxazol (vgl. unten) um (J. W., W.; vgl. auch: P., *B.* **34**, 3984).

Diphenylisoxazol $\begin{matrix} C_6H_5.C:CH.C.C_6H_5 \\ O\text{———}N \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 229 u. Spl. Bd. III, S. 168.*

Carbanilsäurederivat des Dibenzoylmethanoxims $C_{22}H_{18}O_3N_2 = C_{15}H_{12}ON.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzoylmethanoxim (s. o.) und Phenylisocyanat (Spl. Bd. II, S. 183) bei 50° (J. W., *A.* **308**, 252). — Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 132°.

***Dibenzoylbrommethan** $C_{15}H_{11}O_2Br = C_6H_5.CO.CHBr.CO.C_6H_5$ (?) (*S. 297*). *B.* Entsteht durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom auf α-Oxybenzalacetophenon und nichtsaures Dibenzoylmethan in CS_2- oder Chloroform-Lösung (J. Wislicenus, Löwenheim, Schmidt, *A.* **308**, 247). — Giebt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ keine Färbung und mit Kupferacetat keinen Niederschlag.

***Dibenzoyldibrommethan** $C_{15}H_{10}O_2Br_2$ (*S. 297*). *B.* Durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Brom auf α-Oxybenzalacetophenon und nichtsaures Dibenzoylmethan (J. W., L., S., *A.* **308**, 248). — Flache Prismen (aus Aether).

o-Aethoxybenzoylacetophenon $C_{17}H_{16}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ [Enolform: $C_2H_5.O.C_6H_4.C(OH):CH.CO.C_6H_5$ bezw. $C_2H_5.O.C_6H_4.CO.CH:C(OH).C_6H_5$]. *B.* Aus Aethyläthersalicylsäureäthylester (Spl. Bd. II, S. 889) und Acetophenon (S. 90) oder o-Acetylphenol-Aethyläther (Hptw. Bd. III, S. 133) und Benzoësäureäthylester in Gegenwart von Natrium (v. Kostanecki, Tambor, *B.* **33**, 332). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 86°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung roth. Beim Kochen mit conc. Jodwasserstoffsäure entsteht Flavon (Spl. zu Bd. III, S. 737).

p-Methoxybenzoylacetophenon, Anisoylacetophenon (Enolform) $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.C_3H_2O_2.C_6H_5$. *B.* Aus dem 4-Methoxybenzalacetophenondibromid (S. 167) durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Natriummethylat und Kochen des Reactionsproductes mit verdünnter Salzsäure (Pond, Schoffstall, *Am. Soc.* **22**, 673; vgl. P., Maxwell, Norman, *Am. Soc.* **21**, 966). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 130—131°. Schwer löslich in Alkohol. Giebt mit Ferrichlorid eine tief violette Lösung und ist in Alkali löslich. NH_3O erzeugt Phenylmethoxyphenylisoxazol (Spl. zu Bd. IV, S. 433). — Cu-Salz $Cu(C_{16}H_{13}O_3)_2$. Grüner Niederschlag oder Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in Chloroform und Benzol. Schmilzt bei 247—249° unter Zersetzung. Wird durch verdünnte Salzsäure leicht wieder zerlegt.

Anisoylbromacetophenon $C_{16}H_{13}O_3Br = CH_3.O.C_6H_4.CO.CHBr.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Anisoylalacetophenon (s. o.) und 1 Mol.-Gew. Brom in Aether (P., S., *Am. Soc.* **22**, 684). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 128°. Löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform und Benzol. Die alkoholische Lösung giebt mit Ferrichlorid keine Färbung.

2,4-Diäthoxybenzoylacetophenon (Enolform) $C_{19}H_{20}O_4 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.C_3H_2O_2.C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 4 g Resacetophenondiäthyläther (Spl. Bd. III, S. 135) mit 8 g Benzoësäureäthylester und 0,5 g Natrium (v. Kostanecki, Różycki, *B.* **34**, 3726). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 120—121°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung roth. Durch 2-stdg. Kochen mit conc. Jodwasserstoffsäure entsteht 3-Aethoxyflavon (Spl. zu Bd. III, S. 737).

2,5-Diäthoxybenzoylacetophenon (Enolform) $C_{19}H_{20}O_4 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.C_3H_2O_2.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von 0,7 g Natrium auf ein Gemisch von 7 g Benzoësäureäthylester und 5 g Chinacetophenondiäthyläther (S. 108) (Crivelli, v. K., *B.* **33**, 2514). — Hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 72—74°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung roth. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht 2-Oxyflavon (Spl. zu Bd. III, S. 737).

2-Methoxy-3'-Aethoxy-Benzoylacetophenon $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_2O_2.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 5 g Methyläthersalicylsäureäthylester (Spl. Bd. II, S. 889) mit 2 g m-Oxyacetophenon-Aethyläther (S. 105) und 0,3 g Natrium auf 115° und Zerlegen des entstandenen gallertartigen Natriumsalzes mit verdünnter Essigsäure (v. K., TAMBOR, *B.* **34**, 1692). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 63°. Wird von Jodwasserstoffsäure in 3'-Aethoxy- bezw. 3'-Oxy-Flavon (Spl. zu Bd. III, S. 737) übergeführt.

2,4'-Diäthoxy-Benzoylacetophenon (Enolform) $C_{19}H_{20}O_4 = C_2H_5O.C_6H_4.C(OH):CH.CO.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus Aethyläthersalicylsäureäthylester (Spl. Bd. II, S. 889) und p-Oxyacetophenon-Aethyläther (S. 105) durch metallisches Natrium (GROSSMANN, v. K., *B.* **33**, 2516). — Schwach fleischrothe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 110° bis 111°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung roth. Durch mehrstündiges Kochen mit conc. Jodwasserstoffsäure entsteht 4'-Oxyflavon, durch Erwärmen mit schwächerer Jodwasserstoffsäure bildet sich 4'-Aethoxyflavon (Spl. zu Bd. III, S. 737).

2,4,6-Trimethoxybenzoylacetophenon (Enolform) $C_{18}H_{18}O_5 = (CH_3O)_3C_6H_2.C_3H_2O_2.C_6H_5$. *B.* Aus Acetophloroglucin-Trimethyläther (S. 110) und Benzoësäureäthylester in Gegenwart von Natrium (EMILEWICZ, v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **32**, 2448). — Gelbliche Spiesse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 100°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung roth. Geht durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Chrysin (Hptw. Bd. III, S. 627) über.

Dibromderivat $C_{18}H_{16}O_5Br_2$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf 2,4,6-Trimethoxybenzoylacetophenon (s. o.) in CS_2 (E., v. K., T., *B.* **32**, 2449 Anm.; **33**, 1900 Anm.). — Nadeln aus $CHCl_3$-Aether. Schmelzp.: 132°.

2,4,6-Trimethoxy-2'-Aethoxy-Benzoylacetophenon (Enolform) $C_{20}H_{22}O_6 = (CH_3O)_3C_6H_2.C_3H_2O_2.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 7,7 g Aethyläthersalicylsäureäthylester (Spl. Bd. II, S. 889) mit 2,1 g Acetophloroglucin-Trimethyläther (S. 110) und 0,46 g Natrium auf 120°, bis alles Metall gelöst ist (v. KOSTANECKI, WEBEL, *B.* **34**, 1454). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 112°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung roth. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 1,3-Dimethoxy-2'-Aethoxy- bezw. 1,3,2'-Trioxy-Flavon (Spl. zu Bd. III, S. 737).

2,4,6-Trimethoxy-3'-Aethoxy-Benzoylacetophenon (Enolform) $C_{20}H_{22}O_6 = (CH_3O)_3C_6H_2.C_3H_2O_2.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2 g Acetophloroglucin-Trimethyläther mit 12 g m-Aethoxybenzoësaureäthylester (Spl. Bd. II, S. 902) und 0,5 g granulirtem Natrium auf 100° (v. K., STEUERMANN, *B.* **34**, 111). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 100—101°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung dunkelroth. Beim Eintragen in Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) entsteht 1,3-Dimethoxy-3'-Aethoxyflavon, bei längerem Kochen mit conc. Jodwasseräurestoffs bildet sich **1,3,3'-Trioxyflavon.**

2,4,6,4'-Tetramethoxy-Benzoylacetophenon (Enolform) $C_{19}H_{20}O_6 = (CH_3O)_3C_6H_2.C_3H_2O_2.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 3 g Acetophloroglucin-Trimethyläther mit 7 g Anissäureäthylester (Spl. Bd. II, S. 906) und 0,5 g Natrium auf 120°, bis alles Metall gelöst ist (CZAJKOWSKI, v. K., TAMBOR, *B.* **33**, 1990; DILLER, v. K., *B.* **34**, 1450 Anm.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 107°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung dunkelroth. Geht durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure in 1,3,4'-Trimethoxyflavon über.

2,4,4'-Triäthoxy-3'-Methoxy-Benzoylacetophenon (Enolform) $C_{22}H_{26}O_6 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.C_3H_2O_2.C_6H_3(O.CH_3)(O.C_2H_5)$. *B.* Durch Erwärmen von 4 g Resacetophenondiäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135) mit 4,5 g Aethylvanillinsäureäthylester (vgl. Hptw. Bd. II, S. 1742) und 0,5 g Natrium (v. K., RÓŻYCKI, *B.* **34**, 3725). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 134—135°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung grün. Geht durch Kochen mit conc. Jodwasserstoffsäure in 3,3',4'-Trioxyflavon über.

2,4,6,3',4'-Pentamethoxy-Benzoylacetophenon $C_{20}H_{22}O_7 = (CH_3O)_3C_6H_2.C_3H_2O_2.C_6H_3(O.CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Veratrumsäureäthylester mit Acetophloroglucin-Trimethyläther und Natrium auf 120°, bis alles Metall verschwunden ist (DILLER, v. KOSTANECKI, *B.* **34**, 1449; vgl. v. K., RÓŻYCKI, TAMBOR, *B.* **33**, 3415). — Krystall-Warzen oder -Krusten aus Alkohol. Schmelzp.: 112—113,5°. Liefert durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure Luteolin (Hptw. Bd. III, S. 584).

2,4,6,3'-Tetramethoxy-4'-Aethoxy-Benzoylacetophenon (Enolform) $C_{21}H_{24}O_7 = (CH_3O)_3C_6H_2.C_3H_2O_2.C_6H_3(O.CH_3)(O.C_2H_5)$. *B.* Durch Erhitzen von Aethylvanillinsäureäthylester mit Acetophloroglucin-Trimethyläther und Natrium auf 120° (D., v. K., *B.* **34**, 1450). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106—107°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung schmutzigroth. Wird von Jodwasserstoffsäure in 1,3,3'-Trimethoxy-4'-Aethoxyflavon, bezw. in Luteolin und dessen 3-Methyläther übergeführt.

2,4,6-Trimethoxy-3',4'-Methylendioxy-Benzoylacetophenon (Enolform) $C_{19}H_{18}O_7 = (CH_3O)_3C_6H_2.C_3H_2O_2.C_6H_3:O_2:CH_2$. *B.* Durch 10—12-stdg. Erhitzen einer mit 0,5 g

granulirtem Natrium versetzten Lösung von 4,3 g Acetophloroglucin-Trimethyäther und 4 g Piperonylsäureäthylester in 30 ccm Xylol auf 120° (v. K., R., T., *B.* **33**, 3413). — Gelbliche Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 115°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung schmutzigroth, Liefert durch kurzes Kochen mit Jodwasserstoffsäure 1,3-Dimethoxy-3′,4′-Methylendioxyflavon; bei längerer Einwirkung der Jodwasserstoffsäure entsteht Luteolin (Hptw. Bd. III, S. 584) neben anderen Producten.

S. 297, Z. 9 v. u. statt: „$C_{15}H_{12}O_4$“ lies: „$C_{15}H_{12}O_5$“.
S. 297, Z. 5 v. u. müssen die Formeln lauten: „$C_{17}H_{14}O_6 = C_{15}H_{11}O_5.C_2H_3O$“.

3) ***Benzoyl-Phenacetyl*** $C_6H_5.CH_2.CO.CO.C_6H_5$. **Oxim, Isonitroso-Benzylacetophenon** $C_6H_5.CH_2.C(:N.OH).CO.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. III, S. 228.*

4. *Ketone $C_{16}H_{14}O_2$ (*S. 297—299*).

1) ****Diphenacyl, Biphenacyl, Succinophenon*** $(C_6H_5)^{1-6}CO^7.CH_2^8.CH_2^{8'}.CO^{7'}(C_6H_5)^{1'-6'}$ (*S. 297—299*). *B.* Entsteht, neben dem isomeren Anhydrid $C_{16}H_{14}O_2$ der γ,γ-Diphenyl-γ-Oxybuttersäure, durch Eintragen von 40 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 40 g Succinylchlorid und 450 g Benzol bei 25—30° (AUGER, *Bl.* **49**, 346). Durch Reduction von trans-Dibenzoyläthylen (S. 232) mit Zinkstaub oder HJ in Eisessig (PAAL, SCHULZE, *B.* **33**, 3798; **35**, 173). Durch Kochen der beiden isomeren Chlordiphenacyle (S. 22, Z. 5 v. o.) mit Zinkstaub und Alkohol (P., STERN, *B.* **32**, 531). Bei 1-stdg. Kochen von 8-Bromdiphenacyl (α- oder β-Derivat, s. unten) mit Zinkstaub + Alkohol (P., DEMELER, *B.* **29**, 2096). — Schmelzp.: 134° (A.). Unlöslich in warmer conc. Kalilauge.

8-Chlordiphenacyle $C_{16}H_{13}O_2Cl = C_6H_5.CO.CH_2.CHCl.CO.C_6H_5$ *s. Verbindungen $C_{16}H_{13}O_2Cl$, Hptw. Bd. III, S. 120, Z. 9 v. o. u. Spl. Bd. III, S. 92.*

γ-Chlordiphenacyl $C_{16}H_{13}O_2Cl = C_6H_5.CO.CH_2.CHCl.CO.C_6H_5$ [*verschieden von der α- und β-Verbindung (Hptw. Bd. III, S. 120), welche wahrscheinlich keine wahren Ketone sind*]. *B.* Durch Einleiten von HCl-Gas in eine 40—50° warme Eisessiglösung von cis- oder trans-Dibenzoyläthylen (S. 232) (PAAL, SCHULZE, *B.* **35**, 171). — Blättchen aus Alkohol. Sechsseitige monokline Tafeln aus Essigester. Schmelzp.: 141° (unter Aufschäumen). Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, leicht in Chloroform, unlöslich in Petroleumäther. Lösung in warmer conc. Schwefelsäure grün. Liefert mit Alkaliacetaten glatt trans-Dibenzoyläthylen, mit Hydrazinhydrat Diphenylpyridazin.

***8-Bromdiphenacyl** $C_{16}H_{13}O_2Br = C_6H_5.CO.CH_2.CHBr.CO.C_6H_5$ (*im Hptw. Bd. III, S. 298, Z. 18 v. o. als 1²-Bromdiphenacyl bezeichnet*). *β-Derivat (*die im Hptw. Bd. III, S. 18—25 v. o. behandelte Verbindung*). Zur Bezeichnung vgl.: PAAL, STERN, *B.* **34**, 1610. *B.* Entsteht fast ausschliesslich, wenn man Phenacylbromid mit alkoholischem Kali längere Zeit kocht (P., ST.). Siehe unten das α-Derivat (P., DEMELER). Entsteht neben dem α-Derivat bei mehrstündigem, gelindem Erwärmen von Phenacylbromid mit verdünnter, alkoholischer Kalilauge (P., D.). Das α-Derivat geht bei 6—7-stdg. Kochen mit Alkohol theilweise in das β-Derivat über (P., D., *B.* **29**, 2097; P., ST.). — Prismen. Derbe Nadeln. Vereinigt sich mit Säurechloriden zu durch Soda zerlegbaren Additionsproducten (s. unten und S. 229).

α-Derivat. *B.* Entsteht neben dem β-Derivat (s. o.), Diphenacylacetessigester und Phenacylacetessigester, aus Phenacylbromid und Natriumacetessigester (P., D., *B.* **29**, 2094). Aus Phenacylbromid und Natriumäthylat (P., D.). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 129°. Sehr leicht löslich in Essigester, Chloroform und Benzol. Bei der Reduction mit Zinkstaub entstehen Diphenacyl, Acetophenon u. a. Geht bei 6—7-stdg. Kochen mit Alkohol in das β-Derivat über. Vereinigt sich mit Säurechloriden zu durch Soda zerlegbaren Additionsproducten (s. unten und S. 229).

γ-Derivat, γ-Bromdiphenacyl. *B.* Durch Einwirkung von HBr auf trans-Dibenzoyläthylen (S. 232) in Eisessig (P., SCHULZE, *B.* **35**, 172). — Blättchen aus Alkohol. Wasserhelle, monokline Tafeln aus Essigester. Schmelzp.: 139° (unter Aufschäumen). Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, leicht in Chloroform. Lösung in warmer conc. Schwefelsäure grün. Spaltet in Lösung langsam HBr ab unter Bildung von trans-Dibenzoyläthylen. Giebt mit Hydrazinhydrat Diphenylpyridazin.

Verbindungen der Bromdiphenacyle mit Acetylchlorid $C_{18}H_{16}O_3ClBr$. *B.* Durch längeres Kochen des α- oder β-Derivats (s. o.) mit Acetylchlorid (P., ST., *B.* **34**, 1611). — α-Verbindung. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol. Durch Zerlegung mit kalter, verdünnter Sodalösung entsteht wieder das α-Derivat. — β-Verbindung. Wasserklare, derbe Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 91°. Durch Zerlegung mit kalter, verdünnter Sodalösung entsteht wieder das β-Derivat.

Verbindungen der Bromdiphenacyle mit Valerylchlorid $C_{21}H_{22}O_3ClBr$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen der 8-Bromdiphenacyle (α- bezw. β-Derivat, S. 228) mit Valerylchlorid auf 100° (P., St., *B.* **34**, 1611). — α-Verbindung. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 146°. — β-Verbindung. Kryställchen. Schmelzp.: 101°.

Verbindungen der Bromdiphenacyle mit Benzoylchlorid $C_{23}H_{18}O_3ClBr$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 110—120° (P., St., *B.* **34**, 1612). — α-Verbindung. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 152°. — β-Verbindung. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 134—135°.

8,8'-Dibromdiphenacyl, Dibenzoyläthylendibromid $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5.CO.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$. *B.* Aus cis- oder trans-Dibenzoyläthylen (S. 232) und Brom in Eisessig (P., Schulze, *B.* **33**, 3799; **35**, 175). — Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 178°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Benzol, Eisessig und Chloroform.

8-Joddiphenacyl $C_{16}H_{13}O_2J = C_6H_5.CO.CH_2.CHJ.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf ω-Jodacetophenon in alkoholischer Lösung ((Paal, Stern, *B.* **32**, 533). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Essigester.

8-Anilinodiphenacyl $C_{22}H_{19}O_2N = C_6H_5.CO.CH(NH.C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von trans- oder cis-Dibenzoyläthylen (S. 232) mit Anilin (Paal, Schulze, *B.* **33**, 3799). — Schwefelgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 138°. Fast unlöslich in Ligroïn und Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, Benzol und Chloroform. Zerfällt beim 1/4-stdg. Kochen mit Essigsäure in trans-Dibenzoyläthylen und Anilin.

Hexaoxydiphenacyl, Digallacyl $C_{16}H_{14}O_8 = C_6H_2(OH)_3.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_2(OH)_3$. *B.* 10 g Bernsteinsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 284) + 20 g Pyrogallol (Spl. Bd. II, S. 61.) werden zunächst auf ca. 150° erhitzt, worauf man ca. 8 g geschmolzenes $ZnCl_2$ hinzufügt; aus der Lösung der Schmelze in verdünnter Salzsäure scheidet sich nach 2-tägigem Stehen das Rohdigallacyl ab, das aus Alkohol umkrystallisirt wird (v. Georgievics, *M.* **20**, 456). — Nadeln aus Alkohol. Silberglänzende Krystalle aus Eisessig. In anderen Solventien fast unlöslich. Färbt sich bei 270° dunkler, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Natriumbicarbonatlösung. Löslich in Sodalösung und starker Natronlauge mit gelber Farbe. Die Lösung in kalter conc. Schwefelsäure verändert beim gelinden Erwärmen sowie auf Zusatz von $FeCl_3$ die gelbe Farbe in intensives Violett; beim vorsichtigen Verdünnen dieser violetten Lösung scheiden sich grüne, in Wasser leicht lösliche Flocken ab, die sich in conc. Schwefelsäure wieder mit violetter Farbe lösen.

Hexaacetylderivat $C_{28}H_{26}O_{14} = C_{16}H_8(C_2H_3O)_6O_8$. *B.* Beim mehrstündigen Kochen von Digallacyl (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (v. G., *M.* **20**, 458). — Mikroskopische Prismen. Schmilzt bei 170—171°, einige Grade früher zusammensinternd. Unlöslich in Sodalösung.

*Verbindung $C_{15}H_{11}O_2N_3$ (*S. 298, Z. 4 v. u.*) *ist Benzoylphenyltriazoxol, s. Hptw. Bd. IV, S. 1119.*

Benzoylphenylisotriazoxol *s. Hptw. Bd. IV, S. 1119.*

Dimethoxy- und Diäthoxy-Diphenyldinitrosacyl $\begin{matrix} R.O.C_6H_4.CO.C:NO \\ \vdots \quad \vdots \\ R.O.C_6H_4.CO.C:NO \end{matrix}$ *s. Dianisyldinitrosacyl und Diäthoxydiphenylendinitrosacyl, Hptw. Bd. III, S. 134 u. Spl. Bd. III, S. 105.*

3) ***1,4-Diphenylbutandion(2,3)*** $C_6H_5.CH_2.CO.CO.CH_2.C_6H_5$. **1,4-Bis-o-nitrophenylbutandion(2,3)** (?) $C_{16}H_{12}O_6N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.CO.CO.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus o-nitrophenylbrenztraubensaurem Natrium (Spl. Bd. II, S. 957—958) und Chlorkalklösung in der Kälte (Reissert, *B.* **30**, 1044). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 160°. Sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether.

4) ***ω-Phenacetylacetophenon, s-Phenylbenzoylaceton*** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylessigsäureester (Spl. Bd. II, S. 813), Acetophenon (S. 90) und Natrium in Aether (Bülow, Grotowsky, *B.* **34**, 1483). — Krystalle (aus Aether oder verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 54—56°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — $Cu.C_{32}H_{26}O_4$. Graugrünliche Nadeln. Schmelzp.: 117° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Oximanhydrid, Phenylbenzylisoxazol $C_{16}H_{13}ON = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.C:CH.C.C_6H_5 \\ O \text{—} N \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.C.CH:C.C_6H_5 \\ N \text{—} O \end{matrix}$. *B.* Aus Phenacetylacetophenon und Hydroxylaminchlorhydrat

durch Erhitzen (B., G., *B.* **34**, 1484). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 92°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

2, 4-Diäthoxy-ω-Phenacetylacetophenon $C_{20}H_{22}O_4 = C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.C_6H_3(O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Eintragen von 1,4 g Natrium in eine lauwarme Lösung von 6 g Resacetophenondiäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135) in 14,2 g Phenylessigester (Spl. Bd. II, S. 813, Z. 1 v. o.) und Eintragen des erhaltenen Natriumsalzes in verdünnte Essigsäure (Hannach, v. Kostanecki, *B.* **35**, 866). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 75°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung roth.

5) ***Methyldibenzoylmethan*** $C_6H_5.CO.CH(CH_3).CO.C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von 1,3-Diphenyl-2-Methylpropandiol(1,3) mit CrO_3 in Eisessig (Abell, *Soc.* **79**, 931). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82,5—84°.

5. *Diketone $C_{17}H_{16}O_2$ (*S. 299—300*).

1) ****1,3-Dibenzoylpropan*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$ (*S. 299*). *B.* Man kocht α,α'-Dibenzoylglutarsäureester (Spl. Bd. II, S. 1188) 9 Stunden mit 10%iger Kalilauge und presst das ungelöst Bleibende nach dem Erstarren ab (Kuhn, *A.* **302**, 216). Durch Oxydation von 1,2-Diphenylcyclopentandiol(1,2) (Spl. Bd. II, S. 675) oder von 1,2-Diphenylcyclopentan (Spl. Bd. II, S. 120, Nr. 6, 3) mit CrO_3 in Eisessig (Japp, Michie, *Soc.* **79**, 1021, 1023). — *Darst.* Durch 2-stdg. Kochen von 40 g Dibenzoylglutarsäureester mit 200 ccm Schwefelsäure (gleiche Volume conc. Schwefelsäure und Wasser) (J., M., *Soc.* **79**, 1017). — Nadeln. Schmelzp.: 67,5° (K.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr wenig in Petroleumäther. Bei der Reduction mit Natrium in ätherischer, über Wasser geschichteter Lösung entstehen 1,2-Diphenylcyclopentandiol(1,2), 1,5-Diphenylpentandiol(1,5) und andere Producte, bei der Reduction mit Aluminiumamalgam in heisser, alkoholischer Lösung entsteht nur Diphenylcyclopentandiol (J., M.).

*Dioxim $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5.C(:NOH).CH_2.CH_2.CH_2.C(:NOH).C_6H_5$ (*S. 299*). *B.* Man löst das Diketon mit Hydroxylaminchlorhydrat in Alkohol, fügt allmählich starke Sodalösung hinzu, verjagt den Alkohol und äthert aus (K., *A.* **302**, 217). — Prismen vom Schmelzp.: 62° (aus Petroleumäther).

S. 299, Z. 27 v. u. ist die Structurformel des Pyrotartrylfluoresceïns zu streichen.

3) ****1-Phenyl-1-Benzoylbutanon(3)*** $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH_2.CO.CH_3$ (*S. 299—300*).
S. 299, Z. 6 v. u. statt: „$C_{21}H_{24}O_4$" lies: „$C_{31}H_{24}O_4$".

*Anhydroacetondibenzil $C_{31}H_{24}O_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5.C{=}{=}CH \\ C_6H_5.C(OH).CH \end{matrix}$>CO (*S. 300, Z. 6 v. o.*).
$C_6H_5.CO.C(OH).C_6H_5$

B. Beim Stehen von Anhydroacetonbenzil (S. 189) mit Benzil (S. 221) und KOH in alkoholischer Lösung (Japp, Findlay, *Soc.* **75**, 1025). — {Beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht das Keton} $C_{31}H_{24}O$ (S. 206) {in zwei Modificationen.}

4) **Aethyldibenzoylmethan* $C_2H_5.CH(CO.C_6H_5)_2$ (*S. 300*). **2,4,6,3'-Tetramethoxy-4'-Aethoxyderivat** $C_{23}H_{28}O_7 = (CH_3O)_3C_6H_2.CO.CH(C_2H_5).CO.C_6H_3(O.CH_3)(O.C_2H_5)$. *B.* Durch Kochen einer alkoholischen Lösung des 2,4,6,3'-Tetramethoxy-4'-Aethoxy-Benzoylacetophenons (S. 227) mit C_2H_5J und Kalihydrat (v. Kostanecki, Różycki, *B.* **34**, 3720). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 132—133°. Geht durch Kochen mit conc. Jodwasserstoffsäure in α-Aethylluteolin (Spl. zu Bd. III, S. 737) über.

6) ***1-Phenyl-2-Benzoylbutanon(3)*** $C_6H_5.CH_2.CH(CO.C_6H_5).CO.CH_3$. **1-Phenyl-1-Anilino-2-Benzoylbutanon(3), Benzalanilinbenzoylaceton** $C_{23}H_{21}O_2N$. a) Ketoform $C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CH(CO.C_6H_5).CO.CH_3$. *B.* Durch Zufügen von etwas Piperidin zu einem geschmolzenen äquimolekularen Gemisch von Benzalanilin und Benzoylaceton (Schiff, *B.* **31**, 1394). — Das Rohproduct schmilzt bei 50—60° und ist in Benzol leicht löslich. Allmählich polymerisirt es sich zu einer weissen, anscheinend amorphen, in Benzol unlöslichen Masse vom Schmelzp.: 172—173°, die mit $FeCl_3$ keine Färbung giebt.

b) Enolform $C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).C(CO.C_6H_5):C(OH).CH_3$. *B.* Durch Zufügen einer Spur getrockneten Natriumäthylats zu dem geschmolzenen Gemisch äquimolekularer Mengen Benzoylaceton und Benzalanilin (Sch., *B.* 31, 1394). — Weisse Krystallmasse aus Ligroïn. Schmelzp.: 83—84°. Aetherisches $FeCl_3$ färbt die Benzollösung dunkelroth.

6. *Diketone $C_{18}H_{18}O_2$ (*S. 300*).

1) **Di-p-toluyläthan* $CH_3.C_6H_4.CO.C_2H_4.CO.C_6H_4.CH_3$ (*S. 300*). *B.* Neben Ditolylsuccinid aus Succinylchlorid und Toluol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Limpricht, Doll,

A. **312**, 115). — Hexagonale Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°. Giebt bei der Oxydation mittels CrO_3 in essigsaurer Lösung ein Gemisch der Säuren $CH_3.C_6H_4.CO.C_2H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$ und $C_2H_4(CO.C_6H_4.CO_2H)_2$.

Die im Hptw. Bd. III, S. 300, Z. 24 v. u. aufgeführte Verbindung $C_{18}H_{14}O_4N_2$ *ist als* Di-p-toluylglyoximsuperoxyd *zu bezeichnen.*

Verbindung $C_{17}H_{17}O_3N_3 = CH_3.C_6H_4.CO.C(:N.OH).CH:N.N(OH).C_6H_4.CH_3$. *B.* Ist das primäre Product der Einwirkung von p-Toluidin auf Di-p-toluylglyoximhyperoxyd; man führt die Reaction mit Mengen von je 5 g durch Erhitzen in ätherischer Lösung aus, filtrirt vom abgeschiedenen Toluylsäuretoluid und schüttelt die ätherische Lösung mit Kalilauge; aus der alkalischen Lösung setzt man das Product wieder durch CO_2 in Freiheit, nimmt es in Aether auf, verdunstet den Aether im Vacuum und digerirt den Rückstand mit Petroläther (BÖSEKEN, *R.* **16**, 323). — Sehr kleine weisse Krystalle. Löslich in Aether, Aceton und Alkohol. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Färbt $FeCl_3$ blau. Verwandelt sich in Berührung mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln in die braunen Nadeln des p-Toluyl-p-Tolylisotriazoxols (Spl. zu Bd. IV, S. 1119).

Verbindung $C_{18}H_{19}O_3N_3 = CH_3.C_6H_4.CO.C(:N.OH).CH:N.N(O.CH_3).C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Toluyl-p-Tolylisotriazoxol (Spl. zu Bd. IV, S. 1119) und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung (B., *R.* **16**, 333).

4) ***1,4-Dibenzoylbutan*** $C_6H_5.CO.(CH_2)_4.CO.C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 5 g Adipinsäurechlorid und 100 g Benzol (ETAIX, *A. ch.* [7] **9**, 372). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 102—103°.

Dioxim $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5.C(:N.OH).C_4H_8.C(:N.OH).C_6H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 216—218° (E.).

8. *Ketone $C_{20}H_{22}O_2$ (*S. 301—302*).

1) ****4,5-Diphenyloktandion(2,7)*** $CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH_2.CO.CH_3$ (*S. 301*). Bei der Reduction mit Zink + alkoholischer Salzsäure entsteht 1,2-Dimethyl-4,5-Diphenylhexamethylen. Mit conc. Salpetersäure entstehen zwei isomere Dinitrobenzile (vgl. S. 222). Beim Erhitzen mit Brom entstehen Hexabromdibenzyl, Hexabrom-4,5-Diphenyloktandion(2,7) (s. u.), Tetrabromaceton und Pentabromaceton.

1,1,3,6,8,8-Hexabromderivat $C_{20}H_{16}O_2Br_6 = CHBr_2.CO.CHBr.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CHBr.CO.CHBr_2$. *B.* Entsteht neben Hexabromdibenzyl u. a. bei 2—3-stdg. Erhitzen von 2 g 4,5-Diphenyloktandion(2,7) mit 40 ccm Eisessig und 8 g Brom auf 130° (HARRIES, ESCHENBACH, *B.* **29**, 2126). — Nädelchen aus heissem Eisessig. Schmelzp.: 190—191°. 1 g löst sich in 20 ccm siedendem Eisessig. Sehr wenig löslich in Alkohol.

S. 301, Z. 2 v. u. statt: „Diisonitrosoderivat" *lies:* „Dioxim".

5) ***1,6-Dibenzoylhexan*** $C_6H_5.CO.(CH_2)_6.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von 20 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 20 g Korksäurechlorid und 400 g Benzol (ETAIX, *A. ch.* [7] **9**, 389). — Krystallpulver aus Alkohol. Schmelzp.: 83—85°.

Dioxim $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5.C(:N.OH).C_6H_{12}.C(:N.OH).C_6H_5$. Schmelzp.: 192—193° (E.).

9. *Ketone $C_{21}H_{24}O_2$ (*S. 302*).

3) ***1,7-Dibenzoylheptan*** $C_6H_5.CO.(CH_2)_7.CO.C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 10 g Azelainsäurechlorid und 200 g Benzol (ETAIX, *A. ch.* [7] **9**, 399). — Krystallinisch. Schmelzp.: 44°.

10. *Ketone $C_{22}H_{26}O_2$ (*S. 302*).

4) ***5,6-Diphenyldekandion(3,8)*** $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH_2.CO.CH_2.CH_3$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben viel Aethyl-β-Phenäthylketon bei der Reduction des Aethylstyrylketons mit Natriumamalgam in saurer Lösung (HARRIES, MÜLLER, *B.* **35**, 969). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 168—169°.

12. 2,4,2′,4′-Tetramethyl-6,6′-Ditertiärbutyldiphenacyl $C_{28}H_{38}O_2 = [(CH_3)_2(C_4H_9)C_6H_2.CO.CH_2—]_2$.

Ditertiärbutylxylyldinitrosacyl $C_{28}H_{34}O_4N_2 = \left[\begin{matrix}(CH_3)_2(C_4H_9)C_6H_2.CO.C— \\ \ddot{N}.O—\end{matrix}\right]_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Acetobutylxylol, gelöst in 5 Thln. Eisessig, mit 5 Thln. 20%iger Salpetersäure (BAUR-THURGAU, *B.* **31**, 1347). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 201°. Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge 1,3-Dimethyl-5-Tertiärbutylbenzoësäure(4).

Dinitroditertiärbutylxylyldinitrosacyl $C_{28}H_{32}O_8N_4$ = $[(CH_3)_2(C_4H_9)C_6H(NO_2).CO.C—\ \ddot{}\ N.O—]_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Acetobutylxylol, gelöst in 5 Thln. Eisessig, mit 5 Thln. 60%iger Salpetersäure (B.-Th., *B.* **31**, 1348). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 176°. Giebt, mit Natronlauge erwärmt, eine Nitrotertiärbutylxylolcarbonsäure vom Schmelzp.: 190° (Spl. Bd. II, S. 1400, Z. 1 v. o.).

Tetranitrodibutylxylyldinitrosacyl $C_{28}H_{30}O_{12}N_6$ = $[(CH_3)_2(C_4H_9)C_6(NO_2)_2.CO.CNO<|]_2$. *B.* Durch Einwirkung 100%iger Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes Acetobutylxylol (B.-Th., *B.* **31**, 1348). — Prismen aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 245°.

F. *Diketone $C_nH_{2n-20}O_2$ (*S. 302—303*).

1. *2-Phenylindandion(1,3), β-Phenyl-α,γ-Diketohydrinden $C_{15}H_{10}O_2$ =

$C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH.C_6H_5$ (*S. 302—303*) (*zur Bezifferung vgl. Spl. Bd. II, S. 87*). Färbt in heisser, wässeriger Lösung Wolle orangefarben (Liebermann, *B.* **30**, 1739 Anm.).

p-Toluidinderivat $C_{22}H_{17}ON$ = $C_6H_4\langle^{CO.CH.C_6H_5}_{C(:N.C_6H_4.CH_3)}$. *B.* Beim Kochen von β-Phenyl-α,γ-Diketohydrinden mit Eisessig und p-Toluidin (L., *B.* **30**, 3141). — Orangerothe Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). Schmelzp.: 244°.

S. 302, Z. 13 v. u. statt: „$C_{15}H_9Cl_2O_2$" lies: „$C_{15}H_9ClO_2$".

5-Aethoxy-2-Phenylindandion(1,3) $C_{17}H_{14}O_3$ = [Formel: C_2H_5O-substituierter Benzolring mit $<^{CO}_{CO}>CH.C_6H_5$]. *B.* Aus Benzal-β-Aethoxyphtalid durch alkoholisches Alkali (Onnertz, *B.* **34**, 3738). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 172°.

2. *Ketone $C_{16}H_{12}O_2$ (*S. 303*).

3) ***Dibenzoyläthylen.*** a) cis-Modification $\begin{matrix}H.C.CO.C_6H_5\\ \ddot{}\\ H.C.CO.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben der trans-Form durch Erhitzen von Dibenzoyläpfelsäure über den Schmelzpunkt (Paal, Schulze, *B.* **33**, 3800). Durch Einwirkung des Lichtes auf Lösungen des trans-Dibenzoyläthylens (s. u.) (P., Sch., *B.* **35**, 174). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 134°. Leichter löslich als die trans-Form. Giebt mit Hydrazinhydrat in Eisessig 3,6-Diphenylpyridazin. Vereinigt sich mit Anilin zum 8-Anilinodiphenacyl (S. 229), das beim Kochen mit Essigsäure in Anilin und trans-Dibenzoyläthylen zerfällt. Vereinigt sich mit HCl und HBr zu γ-Chlor- bezw. γ-Brom-Diphenacyl (S. 228), unter intermediärer Bildung von trans-Dibenzoyläthylen. Wird von HJ zu Diphenacyl (S. 228) reducirt. Vereinigt sich mit Brom zu 8,8'-Dibromdiphenacyl (S. 229).

b) trans-Modificaton $\begin{matrix}C_6H_5.CO.C.H\\ \ddot{}\\ H.C.CO.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Dibenzoyläpfelsäure über den Schmelzpunkt und Umkrystallisiren aus wenig Alkohol, wobei die gleichzeitig entstandene cis-Verbindung (s. o.) gelöst bleibt (P., Sch., *B.* **33**, 3797). Lässt sich aus der cis-Form erhalten, indem man dieselbe durch Erwärmen mit Anilin in das 8-Anilinodiphenacyl (S. 229) überführt und letzteres mit Essigsäure kocht (P., Sch.). Entsteht ferner aus der cis-Verbindung durch geringe Mengen HCl in Eisessig (P., Sch., *B.* **35**, 173). Durch Einwirkung von Alkaliacetaten auf γ-Chlor- oder γ-Brom-Diphenacyl (S. 228) (P., Sch., *B.* **35**, 173). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 111°. Fast unlöslich in Ligroïn, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol, sehr leicht in Chloroform. Durch Reduction mit Zinkstaub in Eisessig entsteht Diphenacyl (S. 228). Liefert mit Hydrazinhydrat in Eisessig 3,6-Diphenylpyridazin. Vereinigt sich mit Anilin zum 8-Anilinodiphenacyl (S. 229). Vereinigt sich mit HCl und HBr zu γ-Chlor- bezw. γ-Brom-Diphenacyl, mit Brom zu 8,8'-Dibromdiphenacyl (S. 229). Wird von HJ zu Diphenacyl reducirt. Geht durch Belichten seiner Lösungen rasch in cis-Dibenzoyläthylen über.

4) ***Phenyl-Styryldiketon*** $C_6H_5.CH:CH.CO.CO.C_6H_5$. Aether und Ester des α,β-Dioxyderivats $C_6H_5.C(OR):C(OR).CO.CO.C_6H_5$ *s. unter Benzoylformoïn, Hptw. Bd. III, S. 317—318.*

5) ***5-Methyl-2-Phenyl-1,3-Diketohydrinden*** (s. Formel S. 233 oben). *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Umschütteln von Natriummethylatlösung (enthaltend 0,6 g

Natrium) in eine auf dem Wasserbade erhitzte Lösung von 3 g rohem Methyl-Benzalphtalid in 20 g Holzgeist (Blank, *B.* **29**, 2377). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Benzol und Essigester, schwer in kaltem Alkohol. Bei der Oxydation entsteht Bismethylphenyldiketohydrinden (S. 250). Mit Brom + Chloroform entsteht Methylphenylbromdiketohydrinden (s. u.); mit CH_3J + Natriumäthylat Dimethylphenyldiketohydrinden (s. u.).

$CH_3 \cdot C_6H_3 <^{CO}_{CO}> CH \cdot C_6H_5$.

Dioxim $C_{16}H_{14}O_2N_2 = CH_3.C_6H_3(C:N.OH)_2:CH.C_6H_5$. Blättchen. Schmelzp.: 204° (unter Zersetzung) (B., *B.* **29**, 2381). Schwer löslich in heissem Alkohol.

2-Bromderivat, Methylphenylbromdiketohydrinden $C_{16}H_{11}O_2Br = CH_3.C_6H_3(CO)_2:CBr.C_6H_5$. *B.* Beim Stehen von 1,4 g Methylphenyldiketohydrinden, gelöst in 10 ccm Chloroform, mit 0,8 g Brom (Blank, *B.* **29**, 2380). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 76—77°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Bismethylphenyldiketohydrinden (S. 250).

2-Anilinoderivat, Methylphenylanilinodiketohydrinden $C_{22}H_{17}O_2N = CH_3.C_6H_3(CO)_2:C(NH.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Methylphenylbromdiketohydrinden (s. o.) mit wenig überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade (B., *B.* **29**, 2380). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

6) ***2-o-Tolyl-1,3-Diketohydrinden*** $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Kochen von o-Xylalphtalid (Spl. Bd. II, S. 1010) mit Natriummethylatlösung (Goldberg, *B.* **33**, 2820). — Gelblichweisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 179—180°.

Dioxim $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<^{C(:N.OH)}_{C(:N.OH)}>CH.C_6H_4.CH_3$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 212° (G., *B.* **33**, 2820).

Tolyldichlordiketohydrinden $C_{16}H_{10}O_2Cl_2 = C_9H_3O_2Cl_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf in Chloroform gelöstes Tolyldiketohydrinden (Goldberg, *B.* **33**, 2822). — Gelblichweisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 125,5°.

Tolylbromdiketohydrinden $C_{16}H_{11}O_2Br = C_9H_4O_2Br.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Tolyldiketohydrinden und Brom in Chloroform (G., *B.* **33**, 2822). — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 171—172°.

Tolylnitrodiketohydrinden $C_{16}H_{11}O_4N = C_{16}H_{11}O_2(NO_2)$. *B.* Durch Zufügen von Untersalpetersäure zu in Alkohol gelöstem Tolyldiketohydrinden (G., *B.* **33**, 2822). — Krystalle. Schmelzp.: 131°.

Tolyldinitrodiketohydrinden $C_{16}H_{10}O_6N_2 = C_{16}H_{10}O_2(NO_2)_2$. *B.* Durch Eintragen von 1 g Tolyldiketohydrinden in 10 ccm entrötheter rauchender Salpetersäure unter Kühlung (G., *B.* **33**, 2822). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 159—160°.

3. *Ketone $C_{17}H_{14}O_2$ (*S. 303*).

3) ***2,5-Dimethyl-2-Phenyl-1,3-Diketohydrinden*** $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{CO}_{CO}> C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 g Methylphenyldiketohydrinden (S. 232—233), gelöst in 10 ccm Holzgeist, mit 8 ccm Natriummethylatlösung (von 2% Natrium) und 1,7 g CH_3J (Blank, *B.* **29**, 2378). — Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 123,5°.

4) ***2-Methyl-2-o-Tolyl-1,3-Diketohydrinden*** $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C<^{CH_3}_{C_6H_4.CH_3}$. *B.* Aus 2-o-Tolyl-1,3-Diketohydrinden (s. o.) und CH_3J in Natriummethylatlösung (Goldberg, *B.* **33**, 2821). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 149°.

5) ***Acetonylphenanthron*** $\begin{matrix} C_6H_4.CH.CH_2.CO.CH_3 \\ \vdots \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$. Acetonyl-Aminophenanthron $C_{17}H_{15}O_2N = \begin{matrix} C_6H_4.C(NH_2).CH_2.CO.CH_3 \\ \vdots \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$ s. *Acetonphenanthrenchinonimid, Hptw. Bd. III, S. 448 u. Spl. dazu.*

4. *Ketone $C_{18}H_{16}O_2$ (*S. 303*).

2) ***2-Aethyl-2-Phenyl-5-Methyl-1,3-Diketohydrinden:*** $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{CO}_{CO}> C(C_2H_5)C_6H_5$. *B.* Analog dem Dimethylphenyldiketohydrinden (s. o.) (Blank, *B.* **29**, 2378). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 91—93°.

3) ***2-Aethyl-2-o-Tolyl-1,3-Diketohydrinden*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_6H_4.CH_3}$. Goldgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 175° (GOLDBERG, *B.* **33**, 2821).

4) ***Aethyl-Desylenmethylketon*** $C_6H_5.C(CO.C_6H_5):CH.CO.C_2H_5$. *B.* Bei der Condensation von Methyläthylketon (Spl. Bd. I, S. 507) mit Benzil (S. 221) mittels KOH, neben α- und β-Methylanhydroacetonbenzil (S. 192) (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1029). Aus β-Methylanhydroacetonbenzil durch Kochen mit Eisessig (J., M.). — Nadeln oder Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 157°. Geht beim Erhitzen auf 330° in β-Methylanhydroacetonbenzil über.

5. Aethyl-α-Desylenäthylketon, α-Desylenpropion $C_{19}H_{18}O_2 = C_6H_5.C(CO.C_6H_5):C(CH_3).CO.C_2H_5$. *B.* Aus Diäthylketon (Spl. Bd. I, S. 509) und Benzil (S. 221) durch KOH (neben α,β-Dimethylanhydroacetonbenzil, S. 193) (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1036). — Vierseitige Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 128°. Destillirt im Vacuum unzersetzt. Geht beim Erhitzen auf 300—320° in α,β-Dimethylanhydroacetonbenzil über.

6. 1-Phenacylobenzylcyclopentanon(2) $C_{20}H_{20}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2\,.\,CO}>CH.CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Neben anderen Producten durch mehrtägige Einwirkung von Benzalacetophenon (S. 178) auf Cyclopentanon (Spl. Bd. I, S. 515) in wässerig-alkoholischer Natronlauge (STOBBE, *B.* **35**, 1446). — Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 78—80°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer in Aether.

Disemicarbazon $C_{22}H_{26}O_2N_6 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{———} CH_2}{CH_2.C(:N.NH.CO.NH_2)}>CH.CH(C_6H_5).CH_2.C(:N.NH.CO.NH_2).C_6H_5$. Schmelzp.: 233° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich (ST., *B.* **35**, 1446).

7. 1-Methyl-2- oder 4-Phenacylobenzylcyclohexanon(3) $C_{22}H_{24}O_2 =$ $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CO.CH.CH(C_6H_5)(CH_2.CO.C_6H_5)}{CH_2.CH_2.CH.CH_3}$ oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_6H_5.CO.CH_2)(C_6H_5)CH.CH.CO.CH_2}{CH_2.CH_2.CH.CH_3}$. *B.* Neben anderen Producten aus 1-Methylcyclohexanon(3) (Spl. Bd. I, S. 517—518) und Benzalacetophenon (S. 178) in wässerig-alkoholischer Natronlauge (STOBBE, *B.* **35**, 1447). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 149—151°. Leicht löslich in Benzol und Aether, schwer in Alkohol, Ligroïn und Eisessig.

Monoxim $C_{22}H_{25}O_2N = C_{22}H_{24}O(:N.OH)$. Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 215—216° (ST., *B.* **35**, 1148).

G. *Diketone $C_nH_{2n-22}O_2$ (*S. 303—304*).

1. *Diketone $C_{16}H_{10}O_2$ (*S. 303—304*).

2) ****2-Benzalindandion(1,3)*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:CH.C_6H_5$ (*S. 304*). p-Aminobenzalindandion $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:CH.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus Indandion(1,3) (S. 213) und p-Aminobenzaldehyd (S. 12) durch Kochen in Alkohol oder Erhitzen auf 150° (NÖLTING, BLUM, *B.* **34**, 2468). — Blau schimmernde Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 247° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Ligroïn. Färbt Wolle, Seide und tannirte Baumwolle lebhaft goldgelb.

p-Dimethylaminobenzalindandion $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Indandion(1,3) (S. 213) und Dimethyl-p-Aminobenzaldehyd (S. 12) durch Kochen in Alkohol oder Erhitzen für sich auf 150° (N., B., *B.* **34**, 2467). — Stahlblaue Krystalle aus viel Alkohol. Zinnoberfarbige Drusen aus Benzol. Schmelzp.: 99°. Lösung in conc. Schwefelsäure braun. Färbt Wolle, Seide und tannirte Baumwolle lebhaft roth.

m-Nitro-p-dimethylaminobenzalindandion $C_{18}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:CH.C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2$. *B.* Aus Indandion(1,3) (S. 213) und 3-Nitro-4-Dimethylaminobenzaldehyd (S. 14) durch Kochen in Alkohol oder durch Zusammenschmelzen (N., B., *B.* **34**, 2468). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 221°.

o-Oxybenzalindandion $C_{16}H_{10}O_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:CH.C_6H_4(OH)^2$. *B.* Aus Indandion(1,3) (S. 213) und Salicylaldehyd (S. 49) beim kurzen Erwärmen auf 100° (v. KOSTA-

NECKI, ŁACZKOWSKI, *B.* **30**, 2139). — Orangefarbene Prismen mit violettem Flächenschimmer aus Eisessig. Zersetzt sich bei 196°. Färbt sich beim Eintragen in conc. Schwefelsäure dunkelroth, die Lösung ist jedoch gelb. Die Lösung in Alkalien ist fuchsinroth, wird aber nach kurzer Zeit röthlichgelb.

Aethyläther, o-Aethoxybenzalindandion $C_{18}H_{14}O_3 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH.C_6H_4(O.C_2H_5)$. *B.* Aus Salicylaldehyd-Aethyläther (Hptw. Bd. III, S. 67) und Indandion(1,3) (S. 213) beim 5 minutenlangen Erhitzen auf 110° (v. K., Ł., *B.* **30**, 2140). — Gelbe Nadeln aus Alkohol, die allmählich in rhomboëdrische(?) Kryställchen zerfallen. Schmelzp.: 135°. Lösung in conc. Schwefelsäure roth.

Acetat $C_{18}H_{12}O_4 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH.C_6H_4(O.CO.CH_3)$. *B.* Beim kurzen Kochen von o-Oxybenzalindandion (S. 234) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (v. K., Ł., *B.* **30**, 2140). — Rosettenförmig gruppirte, gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 124—125°.

m-Oxybenzalindandion $C_{16}H_{10}O_3 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH.C_6H_4(OH)$. *B.* Beim langsamen Erhitzen molekularer Mengen von Indandion(1,3) (S. 213) und m-Oxybenzaldehyd (S. 57) auf 110° (v. K., Ł., *B.* **30**, 2140). — Gelbe Blättchen (aus Phenol-Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 222°. Färbt sich beim Betupfen mit conc. Schwefelsäure roth, während die Lösung gelb gefärbt ist. In Alkalien mit gelber Farbe löslich.

Aethyläther $C_{18}H_{14}O_3 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH.C_6H_4(O.C_2H_5)^3$. *B.* Aus m-Aethoxybenzaldehyd (S. 58) und Indandion(1,3) (S. 213) (v. K., Ł., *B.* **30**, 2141). — Gelbliche Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 131—132°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Lösung in conc. Schwefelsäure gelb.

Acetat $C_{18}H_{12}O_4 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH.C_6H_4(O.CO.CH_3)^3$. Gelbliche Nadeln aus Eisessig-Alkohol. Schmelzp.: 140° (v. K., Ł., *B.* **30**, 2141).

p-Oxybenzalindandion $C_{16}H_{10}O_3 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH.C_6H_4(OH)^4$. *B.* Aus Indandion(1,3) (S. 213) und p-Oxybenzaldehyd (S. 59) (v. K., Ł., *B.* **30**, 2141). — Gelbe Nädelchen aus Pyridin-Alkohol oder Phenol-Alkohol. Orangegelbe, glänzende Nadeln aus Eisessig, die bei 100° ihren Glanz behalten, beim Waschen mit Alkohol jedoch in ein gelbes Krystallpulver zerfallen. Schmelzp.: 239°. Färbt sich mit Alkalien orange, mit conc. Schwefelsäure gelblichroth.

Aethyläther $C_{18}H_{14}O_3 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH.C_6H_4(O.C_2H_5)^4$. *B.* Aus p-Aethoxybenzaldehyd (S. 60) und Indandion(1,3) (S. 213) (v. K., Ł., *B.* **30**, 2142). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 139°. Lösung in conc. Schwefelsäure gelblichroth.

Acetat $C_{18}H_{12}O_4 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH.C_6H_4(O.CO.CH_3)^4$. Gelbliche Nädelchen aus Eisessig-Alkohol. Schmelzp.: 162° (v. K., Ł., *B.* **30**, 2141).

m,p-Dioxybenzalindandion $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen molekularer Mengen von Indandion(1,3) (S. 213) mit Protokatechualdehyd (S. 72) auf 110—120° (v. K., *B.* **30**, 1185). — Bräunlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 257° (unter Zersetzung). Die Lösung in Alkali ist röthlichviolett, wird jedoch bald missfarbig, in conc. Schwefelsäure gelbroth. Färbt Thonerdebeizen gelbstichtig roth.

m-Methoxy-p-Oxybenzalindandion $C_{17}H_{12}O_4 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH.C_6H_3(OH)^4(O.CH_3)^3$. *B.* Aus Indandion(1,3) (S. 213) und Vanillin (S. 72) (v. K., *B.* **30**, 1186). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin-Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 212°. Löslich in Alkalien mit gelbrother, in conc. Schwefelsäure mit kirschrother Farbe.

Methylenäther des m-p-Dioxybenzalindandions $C_{17}H_{10}O_4 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH.C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2$. *B.* Aus Indandion(1,3) (S. 213) und Piperonal (S. 75) (v. K., *B.* **30**, 1185). — Gelbe Nadeln aus Pyridin. Schmelzp.: 209°. Lösung in conc. Schwefelsäure fuchsinroth.

Diacetat des m,p-Dioxybenzalindandions $C_{20}H_{14}O_6 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH.C_6H_3(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Beim kurzen Kochen von m,p-Dioxybenzalindandion (s. o.) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (v. K., *B.* **30**, 1185). — Gelbliche Prismen aus Eisessig-Alkohol. Schmelzp.: 186°.

m-Methoxy-p-Acetoxybenzalindandion $C_{19}H_{14}O_5 = C_6H_4<\frac{CO}{CO}>C:CH.C_6H_3(O.CH_3)^3.(O.CO.CH_3)^4$. *B.* Aus m-Methoxy-p-Oxybenzalindandion (S. 235) durch Acetylirung (v. K., *B.* **30**, 1181). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 184—185°.

S. 304, Z. 28 v. o. statt: „αα-Diphenylpyrindon" lies: „αα-Diphenylpyridon".

S. 304, Z. 28 v. o. muss die Structurformel lauten: „$C_6H_5.C.NH.C.C_6H_5$ / $CH.CO.CH$".

3. Hydrindonylhydrindon $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_4<\frac{CH_2}{CO}>CH.CH<\frac{CH_2}{CO}>C_6H_4$.

Hydrindonylbromhydrindon $C_{18}H_{13}O_2Br = C_6H_4<\frac{CH_2}{CO}>CH.CBr<\frac{CH_2}{CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Behandlung von 2-Bromhydrindon(1) (S. 129) in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali (Revis, Kipping, *Soc.* **71**, 243). — Monokline Krystalle (Davis). Schmilzt unscharf zwischen 130° und 189°.

4. 1-Phenyl-4-Benzalcyclohexandion(3,5), Phenyl-Benzylidendihydroresorcin

$C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5.CH<\frac{CH_2.CO}{CH_2.CO}>C:CH.C_6H_5$. *B.* Bei 8—10-stdg. Erhitzen auf 150° von 1 Mol.-Gew. Phenyldihydroresorcin (S. 216) mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid (Vorländer, Erig, *A.* **294**, 310). — Schmelzp.: 232°. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

Gα. Diketone $C_nH_{2n-24}O_2$.

Ketone $C_{18}H_{12}O_2$.

1) ***2-Cinnamylidenindandion(1,3)*** $C_6H_4<\frac{CO}{CO}>C:CH.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Beim kurzen Erhitzen von Indandion(1,3) (S. 213) mit Zimmtaldehyd (S. 45) auf 110° (v. Kostanecki, Łaczkowski, *B.* **30**, 2142). — Orangefarbene Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 150° bis 151°. Lösung in conc. Schwefelsäure roth.

2) ***Indonylhydrindon*** $C_6H_4<\frac{CH_2}{CO}>CH.C\ll\frac{CH}{CO}>C_6H_4$. Indonylbromhydrindon $C_{18}H_{11}O_2Br = C_6H_4<\frac{CH_2}{CO}>CBr.C\ll\frac{CH}{CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Behandlung von Dibromhydrindon (S. 129) in kalter, alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali (Revis, Kipping, *Soc.* **71**, 245). — Aus Benzol mit 1 Mol. Benzol in farblosen Nadeln. Schmilzt unscharf.

Verbindung $C_{20}H_{15}O_3Br = C_{18}H_{10}O_2Br.O.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Dibromhydrindon (S. 129) mit Natriumäthylat (R., K., *Soc.* **71**, 246). — Tafeln oder Prismen aus Alkohol. Zersetzt sich bei 173—174°. Mässig löslich in Alkohol und Aether.

Indonyloxyhydrindon $C_{18}H_{12}O_3 = C_6H_4<\frac{CH_2}{CO}>C(OH).C\ll\frac{CH}{CO}>C_6H_4$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von α-Hydrindon (S. 128) mit einem grossen Ueberschuss einer Lösung von Brom in Natronlauge (Revis, Kipping, *Soc.* **71**, 247). — Nädelchen aus Eisessig. Schmilzt nicht bei 250°. Schwer löslich in Chloroform, Benzol und Essigsäure.

3) ***Truxon*** $C_6H_4.CH.CH.CO$ / $CO—CH.CH.C_6H_4$ *s. S. 137.*

H. *Diketone $C_nH_{2n-26}O_2$ (*S. 304—308*).

S. 305, Z. 26 v. o. statt: „19" lies: „9".

S. 306, Z. 14 v. u. statt: „Sander" lies: „Lander".

3. *Diketone $C_{22}H_{18}O_2$ (*S. 306—307*).

1 und 2) *ω-***Desylacetophenon*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$ (*S. 306—307*). Dimethylenäther eines Tetraoxydesylacetophenons $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_6H_3:O_2:CH_2).CO.C_6H_3:O_2:CH_2$ *s. Phenacyldesoxypiperonoïn, Hptw. Bd. III, S. 308.*

3) ***1,4-Di-p-toluylbenzol, p-Phenylenditolylketon*** $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Toluyl-p-Benzoësäurechlorid (Spl. Bd. II, S. 1006) und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (LIMPRICHT, CLAUSS, *A.* **312**, 94). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°. Schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol und Aceton, sehr leicht in Benzol und Eisessig.

4. *Ketone $C_{23}H_{20}O_2$ (*S. 307*).

1) ****Dibenzoylmesitylen*** $C_6H(CH_3)_3(CO.C_6H_5)_2$ (*S. 307*). *Darst.* Aus Mesitylen (Spl. Bd. II, S. 19), Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in der Kälte (MILLS, EASTERFIELD, *P. Ch. S.* Nr. 203). — Durch Oxydation mit Salpetersäure bei 140° entstehen neben wenig Dibenzoylmesitylensäure zwei isomere Dibenzoyluvitinsäuren (Spl. Bd. II, S. 1192). Beim Kochen mit Salpetersäure (+ Kaliumnitrat) entsteht hauptsächlich 1,3-Dimethyl-2,6-Dibenzoylbenzoësäure(5) (M., E., *P. Ch. S.* Nr. 254). Bei der Reduction mit Zink und alkoholischer Kalilauge entsteht Dioxydibenzylmesitylen (Spl. Bd. II, S. 676). HJ + Phosphor erzeugt Dibenzylmesitylen (Spl. Bd. II, S. 128).

2) ****Benzaldiacetophenon*** $C_6H_5.CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2$ (*S. 307*). Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Triphenylcyclopentandiol (Spl. Bd. II, S. 676). Durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol entsteht α,α',γ-Triphenylpyridin (Spl. zu Bd. IV, S. 477) (J. WISLICENUS, NEWMANN, *A.* **302**, 236).

Monoxim $C_{23}H_{21}O_2N = C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.C(:N.OH).C_6H_5$. *B.* Man erhitzt Benzaldiacetophenon mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und Soda in alkoholischer Lösung 5 Stunden auf dem Wasserbade und giesst in Wasser (N., *A.* **302**, 242). — Nadeln aus Benzol. Ziemlich leicht löslich in kaltem Benzol. Schmelzp.: 144°. Beim Sättigen der Benzollösung mit HCl entsteht α,α',γ-Triphenylpyridin (Spl. zu Bd. IV, S. 477).

Dioxim $C_{23}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5.CH[CH_2.C(:NOH).C_6H_5]_2$. *B.* Man erhitzt Benzaldiacetophenon mit 4 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und Soda in alkoholischer Lösung 5 Stunden auf dem Wasserbade (N., *A.* **302**, 243). — Nadeln. Schmelzp.: 163,5°. Sehr wenig löslich in siedendem Benzol und in Alkohol, unlöslich in Aether.

*o-Oxybenzaldiacetophenon $C_{23}H_{20}O_3 = OH.C_6H_4.CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2$ (*S. 307, Z. 20 v. u.*). Geht beim Kochen mit Mineralsäuren in Phenacylidenflaven $C_{23}H_{16}O_2$ (Spl. zu Bd. III, S. 737) über, während gleichzeitig Acetophenon (S. 90) und 2-Oxychalkon (S. 180) entsteht (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 710, 718; F., *B.* **34**, 409).

Benzalbisresacetophenonmonoäthyläther $C_{27}H_{28}O_6 = C_6H_5.CH[CH_2.CO.C_6H_3(OH)(O.C_2H_5)]_2$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Benzaldehyd und Resacetophenonmonoäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135) (BLUMSTEIN, v. K., *B.* **33**, 1481). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 211°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Diacetylverbindung des Benzalbisresacetophenonmonoäthyläthers $C_{31}H_{32}O_8 = C_6H_5.CH[CH_2.CO.C_6H_3(O.CO.CH_3)(O.C_2H_5)]_2$. Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 138—139° (BL., v. K., *B.* **33**, 1482).

Benzaldigallacetophenon $C_{23}H_{20}O_8 = C_6H_5.CH[CH_2.CO.C_6H_2(OH)_3]_2$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Benzaldehyd und Gallacetophenon (S. 109) (BL., v. K., *B.* **33**, 1482). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 226°. Wird bei 100° wasserfrei. In Alkalien mit intensiv gelber Farbe löslich.

Hexaacetylverbindung des Benzaldigallacetophenons $C_{35}H_{32}O_{14} = C_6H_5.CH[CH_2.CO.C_6H_2(O.CO.CH_3)_3]_2$. Krystallkrusten aus Alkohol. Schmelzp.: 171—172° (BL., v. K., *B.* **33**, 1483).

5. *Ketone $C_{24}H_{22}O_2$ (*S. 308*).

2) ***m-Tolubenzaldiacetophenon, 1,3-Dibenzoyl-2-m-Tolylpropan*** $CH_3.C_6H_4.CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. 1,3-Dibenzoyl-3-o'-Oxy-m-Tolylpropan $C_{24}H_{22}O_3$ = (OH)(CH_3)-Benzolring-CH$(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von 1 Mol.-Gew. p-Homosalicylaldehyd (S. 63) auf 2 Mol.-Gew. Acetophenon (S. 90) in Gegenwart von viel Alkali (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 713 Anm.). — Prismen. Schmelzp.: 151°.

6. *Ketone $C_{25}H_{24}O_2$ (*S. 308*).

1) ****Benzal-bis-Methyl-p-tolylketon*** $C_6H_5.CH(CH_2.CO.C_6H_4.CH_3)_2$ (*S. 308*). *B.* Bei ¼-stdg. Erhitzen auf 100° von 10 g Benzaldehyd mit 26 g Methyl-p-Tolylketon (S. 116), gelöst in 100 g Alkohol und 25 g Natronlauge von 40% (v. KOSTANECKI, ROSSBACH, *B.* **29**, 2247). — Glasartige Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 115—116°.

S. 308, Z. 7 v. o. muss die Structurformel lauten: „$HO.C_6H_4.CH(CH_2.CO.C_6H_4.CH_3)_2$“.
S. 308, Z. 11 v. o. müssen die Formeln lauten: „$C_{27}H_{26}O_4 = C_{25}H_{23}O_2.O.C_2H_3O$“.

5-Brom-2-oxybenzal-bis-Methyl-p-tolylketon $C_{25}H_{23}O_3Br = HO.C_6H_3Br.CH(CH_2.CO.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Bromsalicylaldehyd (S. 50) und Methyl-p-Tolylketon (S. 116) (LUDWIG, FEUERSTEIN, v. K., *B.* **31**, 714 Anm.). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 158°.

2) ***3-Phenyl-2,4-Dibenzoylpentan*** $CH_3.CH(CO.C_6H_5).CH(C_6H_5).CH(CO.C_6H_5).CH_3$. a) Modification vom Schmelzp.: 162—163°. *B.* Aus Aethylphenylketon (S. 112) und Benzaldehyd durch Einwirkung von Natriumäthylat (neben anderen Producten) (ABELL, *Soc.* **79**, 933). — Platten. Schmelzp.: 162—163°. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak oder Hydroxylaminchlorhydrat entsteht 2,4,6-Triphenyl-3,5-Dimethylpyridin (Spl. zu Bd. IV, S. 477).

b) Modification vom Schmelzp.: 121—122° (stereoisomer mit a). *B.* Aus α-Benzalpropiophenon (S. 180) und Aethylphenylketon (S. 112) durch alkoholisches Natrium (A., *Soc.* **79**, 936). — Nadeln. Schmelzp.: 121—122°. Bildet mit Hydroxylaminchlorhydrat ebenfalls 2,4,6-Triphenyl-3,5-Dimethylpyridin.

3) *ω-**Desylacetomesiton*** $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Benzoïn (S. 162) und Acetomesitylen (S. 123) durch Erhitzen auf 150° in Gegenwart von Aetzkali (SMITH, *Am.* **22**, 254). — Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Löslich in 4,5 Thln. siedendem Alkohol und in Petroleumäther, leicht löslich in kaltem Benzol. Giebt durch Lösen in conc. Schwefelsäure Diphenylmesitylfurfuran (Nadeln, Schmelzp.: 87°).

I. *Diketone $C_nH_{2n-28}O_2$ (*S. 308—309*).

Vor I. *Als* **Truxenchinon** $C_{13}H_8O_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C:C.CO \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ CO-C:C.C_6H_4 \end{matrix}$ *ist vielleicht das Tribenzoylenbenzol (Spl. Bd. II, S. 1193) aufzufassen.* **Bisdioxy-Derivat** *s. S. 245.*

4-Benzoylfluorenon $C_{20}H_{12}O_2$ = [Structure: fluorenone, OC bridge, with $CO.C_6H_5$ substituent]
B. Aus Diphensäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1092), Benzol und Aluminiumchlorid in geringer Ausbeute neben Diphenylenketoncarbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1719, Nr. 2) (GÖTZ, *M.* **23**, 30). — *Darst.* Aus dem Chlorid (Hptw. Bd. II, S. 1719) der Fluorenoncarbonsäure(5) durch Benzol und Aluminiumchlorid (G.). — Bernsteingelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 95°. Kp: über 400°. Leicht löslich in Alkohol. Conc. Schwefelsäure löst mit rothgelber Farbe.

Monoxim $C_{20}H_{13}O_2N = C_{20}H_{12}O(:N.OH)$. *B.* Aus dem Diketon durch 1 Mol.-Gew. NH_4OCl bei kurzem Kochen mit Alkohol (G., *M.* **23**, 35). — Weisse Krystalle aus Aether-Benzol. Schmelzp.: 146°.

Acetylverbindung des Monoxims $C_{22}H_{15}O_3N = C_{20}H_{12}O(:N.O.CO.CH_3)$. Glänzende Kryställchen. Schmelzp.: 130° (unter Zersetzung) (G., *M.* **23**, 35).

Dioxim $C_{20}H_{14}O_2N_2 = C_{20}H_{12}(:N.OH)_2$. *B.* Aus dem Diketon durch 3 Mol.-Gew. NH_4OCl in siedendem Alkohol (G., *M.* **23**, 34). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 215°.

Ketone $C_{21}H_{14}O_2$. **Thioketon** $C_{21}H_{14}OS$ *s. Hptw. Bd. III, S. 263, Z. 26 v. o.*

I*. Ketone $C_{22}H_{16}O_2$ (*S. 308—309*).

1) **α,β-**Dibenzoylstyrol*** $C_6H_5.C(CO.C_6H_5):CH.CO.C_6H_5$ (*S. 308—309*). Constitution nach JAPP und TINGLE, *Soc.* **71**, 1138: $\begin{matrix} C_6H_5.C \text{———} CH \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_5.C{<}^{O}_{O}{>}C.C_6H_5 \end{matrix}$ (?). — Zur *Darst.* vgl.: LEHMANN, *A.* **302**, 196; J., MICHIE, *Soc.* **79**, 1013. — Schmelzp.: 128—130° (L.). Bildet mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von conc. Schwefelsäure 4-Acetoxy-2,3,5-Triphenylfuran (Spl. zu Bd. III, S. 697) (THIELE, *B.* **31**, 1248).

S. 308, Z. 24 v. u. statt: „isomeren“ lies: „dimorphen“.
S. 308, Z. 20 v. u. statt: „$C_{28}H_{22}O_2$“ lies: „$C_{28}H_{22}N_2$“.

*Dibenzoylstyrolimid $C_{22}H_{17}ON$ (*S. 308, Z. 2 v. u.*). Constitution: $\begin{matrix} C_6H_5.C \text{———} CH \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_5.C{<}^{O}_{NH}{>}C.C_6H_5 \end{matrix}$?. Giebt in der Kälte durch Oxydation mit CrO_3 Dibenzamid, Benzamid und Anhydroaceto-

phenonbenzil, durch Reduction mit Zink in Eisessig Triphenylpyrrol (JAPP, TINGLE, *Soc.* **71**, 1138).

3) ***10-Phenacylphenanthron(9)*** $\begin{array}{l}C_6H_4.CH.CH_2.CO.C_6H_5\\ \cdot \quad \cdot \\ C_6H_4.CO\end{array}$. **10-Phenacyl-10-Amino-phenanthron(9)** $C_{22}H_{17}O_2N = \begin{array}{l}C_6H_4.C(NH_2).CH_2.CO.C_6H_5\\ \cdot \quad \cdot \\ C_6H_4.CO\end{array}$. *B.* 20 g Phenanthrenchinon (Hptw. Bd. III, S. 440), 14 g Acetophenon und überschüssiges, starkes, wässeriges Ammoniak werden einige Stunden geschüttelt (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1034). — Farblose, sechsseitige Platten durch Verdunsten einer ammoniakalisch-ätherischen Lösung. Schmelzp.: 160° (unter Zersetzung).

10-Phenacyl-10-Oxyphenanthron(9) $C_{22}H_{16}O_3 = \begin{array}{l}C_6H_4.C(OH).CH_2.CO.C_6H_5\\ \cdot \quad \cdot \\ C_6H_4.CO\end{array}$. *B.* Diphenacyl-Diaminodihydrophenanthren $C_{30}H_{26}O_2N_2$ (S. 240) wird mit Alkohol befeuchtet, mit Wasser angerührt und in eine kalte conc. Lösung von Oxalsäure gegossen (J., M., *Soc.* **75**, 1034). — Prismen oder sechsseitige Platten aus Essigester. Schmelzp.: 125—130°.

2. Ketone $C_{23}H_{18}O_2$.

1) ***2-Benzyl-2-o-Tolyl-1,3-Diketohydrinden*** $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C{<}^{CH_2.C_6H_5}_{C_6H_4.CH_3}$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 179° (GOLDBERG, *B.* **33**, 2821).

2) ***2-Phenyl-2-Benzyl-5-Methyl-1,3-Diketohydrinden:*** [Strukturformel: CH_3-Benzolring, mit 2×CO zu $C(CH_2.C_6H_5).C_6H_5$ verbunden]
B. Aus der Natriumverbindung des 5-Methyl-2-Phenyl-diketohydrinden(5) (S. 232—233) und Benzylchlorid (BLANK, *B.* **29**, 2378). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 120—121°.

K. *Diketone $C_nH_{2n-30}O_2$ bis $C_nH_{2n-34}O_2$ (*S. 309—311*).

Vor I. Desylen-Benzylidenaceton $C_{24}H_{18}O_2 = C_6H_5.C(CO.C_6H_5){:}CH.CO.CH{:}CH.C_6H_5$. *B.* 5 g Benzil, 4 g Benzylidenaceton, 0,25 g KOH und 60 ccm absoluter Alkohol werden 12 Tage stehen gelassen (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **75**, 1026). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 200°. Lagert sich beim Erhitzen oder bei Einwirkung alkoholischer Salzsäure in Benzylidenanhydroacetonbenzil um.

Bisindonylbenzol $C_{24}H_{14}O_2 = C_6H_4{<}^{CO}_{C}{\geqslant}CH \quad CH{\leqslant}^{CO}_{C}{>}C_6H_4$ (mit C_6H_4 zwischen den beiden C). **Bischlorindonphloroglucin** $C_{24}H_{12}O_5Cl_2 = C_6H_4{<}^{CO}_{C}{\geqslant}C.Cl \quad C.Cl{\leqslant}^{CO}_{C}{>}C_6H_4$ (?) (mit $C—C_6H(OH)_3—C$). *B.* Aus Dichlorindon, Phloroglucin und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung (LIEBERMANN, *B.* **32**, 266). — Rothe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 241° (unter Zersetzung). Giebt mit Natriumalkoholat eine blaue Lösung.

Triacetat $C_{30}H_{18}O_8Cl_2 = C_9H_4ClO.C_6H(O.CO.CH_3)_3.C_9H_4ClO$. *B.* Durch ganz kurzes Kochen von Bischlorindonphloroglucin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (L., *B.* **32**, 922). — Gelbe Säulchen aus Eisessig. Schmelzp.: 203°.

Ia. Ketone $C_{26}H_{20}O_2$.

1) ***ω-Desyl-α-Acetonaphton*** $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphtylmethylketon und Benzoïn bei Gegenwart von Cyankalium in wässerig-alkoholischer Lösung oder bei Ausschluss eines Lösungsmittels, sowie ohne Lösungsmittel in Gegenwart von Aetzkali (SMITH, *Am.* **22**, 250). — Weisse Nadeln (aus siedendem Benzol durch Petroleumäther). Schmelzp.: 151°. Löslich in 3,5 Thln. siedendem Benzol, unlöslich in Petroleumäther.

2) ***ω-Desyl-β-Acetonaphton*** $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphtylmethylketon und Benzoïn in alkoholisch-wässeriger Lösung bei Gegenwart von KCN (SMITH, *Am.* **22**, 253). — Weisse Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 155°.

2a. 2,4'-Dibenzoyldiphenylmethan $C_{27}H_{20}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CO.C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid der Diphenylmethandicarbonsäure(2,4') und Benzol mit Aluminium-

chlorid bei 100° (LIMPRICHT, *A.* **309**, 120). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 234°. Die Lösung in verdünntem Alkohol färbt sich mit Natronlauge roth.

S. 309, Z. 21—20 v. u. muss die Structurformel lauten: „$\begin{matrix} C_6H_5.CH-CH.C_6H_5 \\ C_6H_5.CO \quad CO.C_6H_5 \end{matrix}$".

4. *Ketone $C_{29}H_{24}O_2$ (*S. 310—311*).

2) ***1,3-Dibenzoyl-1,3-Diphenylpropan*** $(C_6H_5.CO)(C_6H_5)CH.CH_2.CH(C_6H_5)(CO.C_6H_5)$. *B.* Eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Desoxybenzoïn in Alkohol wird mit 1 Mol.-Gew. 40%iger Formaldehydlösung und 2 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge versetzt und stehen gelassen (CARPENTER, *A.* **302**, 223). — Monokline, stark lichtbrechende Krystalle, aus Alkohol. Schmelzpunkt: 145,5—146,5°. Sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Ligroïn. Färbt sich in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ nicht. Giebt bei der Reduction mit gelinden Agentien isomere Tetraphenylcyclopentandiole (Spl. Bd. II, S. 676). Durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol entsteht $\alpha,\alpha',\beta,\beta'$-Tetraphenylpyridin (Spl. zu Bd. IV, S. 478).

3) ***2,4'-Di-p-toluyldiphenylmethan*** $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Diphenylmethandicarbonsäure(2,4')-Chlorid (Spl. Bd. II, S. 1096) und Toluol mit Aluminiumchlorid bei 100° (LIMPRICHT, *A.* **309**, 121). — Gelbliche Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 162°. Giebt mit Alkali Rothfärbung. Beim Stehen mit conc. Schwefelsäure entsteht Anthranolcarbonsäure (Spl. Bd. II, S. 1015).

5. Dibenzoyldiphenylbutan (?) $C_{30}H_{26}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5$?.

B. Bei der Reduction des Dibenzoyldiphenylbutadiëns (S. 241) mit Eisessig und Zinkstaub; krystallisirt beim Erkalten des filtrirten Eisessigs zusammen mit Dibenzoyldiphenylbuten (s. u.), von dem es durch Benzol getrennt wird (LEHMANN, *A.* **302**, 202). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 266—267°. Löslich in 900 Thln. heissem Benzol.

L. *Diketone $C_nH_{2n-36}O_2$ (*S. 311—313*).

2. *Ketone $C_{28}H_{20}O_2$ (*S. 311—313*).

****Dibenzoylstilben*** $\begin{matrix} C_6H_5.C-C.C_6H_5 \\ C_6H_5.CO \quad CO.C_6H_5 \end{matrix}$ (*S. 311—313*). a) ****Nadelförmiges Oxylepiden*** (*S. 311*). Zur Constitution vgl.: JAPP, TINGLE, *Soc.* **71**, 1141.

*S. 312, Z. 5—6 v. o. Der Passus: „Bei dreistündigem Erhitzen .... A. **284**, 12)" ist zu streichen.*

3. Ketone $C_{30}H_{24}O_2$.

1) ***9,10-Diphenacyldihydrophenanthren*** $\begin{matrix} C_6H_4.CH.CH_2.CO.C_6H_5 \\ C_6H_4.CH.CH_2.CO.C_6H_5 \end{matrix}$. 9,10-Diphenacyl-9,10-Diaminodihydrophenanthren $C_{30}H_{26}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C(NH_2).CH_2.CO.C_6H_5 \\ C_6H_4.C(NH_2).CH_2.CO.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* 20 g Phenanthrenchinon (Hptw. Bd. III, S. 440), 28 g Acetophenon (S. 90) und ein grosser Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak werden auf dem Wasserbade erhitzt (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1033). — Nadeln. Zersetzt sich gegen 150°. Giebt bei der Hydrolyse mit Oxalsäure 10-Phenacyl-10-Oxyphenanthron(9) (S. 239).

2) ***Dibenzoyldiphenylbuten*** $C_6H_5.CO.CH:C(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5$ oder $C_6H_5.CO.C(C_6H_5):CH.CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5$?. *B.* Bei der Reduction des Dibenzoyldiphenylbutadiëns (S. 241) mit Eisessig und Zinkstaub; krystallisirt beim Erkalten des filtrirten Eisessigs zusammen mit der Verbindung $C_{30}H_{26}O_2$ (Dibenzoyldiphenylbutan?, s. oben), von der es durch Benzol getrennt wird (LEHMANN, *A.* **302**, 203). — Nadeln. Löslich in 150 Thln. heissem Benzol. Schmelzp.: 220—222°. Giebt bei weiterer Reduction mit HJ und Phosphor Tetraphenylbenzol (Spl. Bd. II, S. 135) und zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{30}H_{26}O$ (Schmelzp.: 110—111° und 194—195°).

Dioxim $C_{30}H_{26}O_2N_2$. *B.* Man suspendirt das Diketon in heissem Alkohol, versetzt mit NH_2OH, HCl und Soda und kocht 3 Stunden (L., *A.* **302**, 203). — Sechsseitige Tafeln mit schiefer Auslöschung. Schmelzp.: 230° (unter Bräunung).

Lα. Diketone $C_nH_{2n-38}O_2$.

1. Ketone $C_{28}H_{18}O_2$.

1) ***Dibenzoylanthracen*** $C_{14}H_8(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Neben Anthraphenon (S. 202) bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine Lösung von Anthracen und Benzoylchlorid in CS_2 (LIPPMANN, FLEISSNER, *B.* **32**, 2249). — Gelbe oder braune Nadeln aus Xylol, die oberhalb 300° schmelzen. Sehr wenig löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure violett, nach Wasserzusatz farblos.

2) ***Dianthron*** $\left[C_6H_4<{CO \atop CH}>C_6H_4\right]_2$ *s. Spl. Bd. II, S. 541.*

2. Ketone $C_{30}H_{22}O_2$.

1) ***Dibenzoyldiphenylbutadiën*** $C_6H_5.CO.CH:C(C_6H_5).C(C_6H_5):CH.CO.C_6H_5$ oder $C_6H_5.CO.C(C_6H_5):CH.C(C_6H_5):CH.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von Benzil (S. 221) oder von α,β-Dibenzoylstyrol (S. 238) mit Acetophenon in Gegenwart von Natriumäthylat (LEHMANN, *A.* **302**, 198). — *Darst.* Man versetzt 40 g feingepulvertes Benzil mit 56 g flüssigem Acetophenon und 50 g kalter 6%iger Natriumäthylatlösung und schüttelt unter sorgfältiger Kühlung; die erstarrte Masse wird mit Alkohol gewaschen und aus Benzol krystallisirt (L.). — Gelbe Nadeln mit gerader und schiefer Auslöschung. Schmelzpunkt: 191—192°. Löslich in ca. 250 Thln. siedendem und in 4000 Thln. kaltem Alkohol, leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Aether und Chloroform. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entstehen: Dibenzoyldiphenylbutan(?) (S. 240), Dibenzoyldiphenylbuten (S. 240), Tetraphenyldioxydihydrobenzol und schliesslich Tetraphenylbenzol (L.). Bei der Reduction mit HJ + Phosphor in Eisessig entstehen Acetophenon und 2,3,5-Triphenylfuran (JAPP, MICHIE, *Soc.* **79**, 1014, 1023). Mit Brom entsteht ein Dibromür und ein Tetrabromür.

Dioxim $C_{30}H_{24}O_2N_2$. *B.* 12 g Dibenzoyldiphenylbutadiën und 10 g $NH_2OH.HCl$ werden in 800 g Alkohol gelöst und zur siedenden Lösung nach und nach 10 g Na_2CO_3 gegeben (L., *A.* **302**, 199). — Mikroskopische, hellgelbe, prismatische Krystalle mit schiefer Auslöschung. Schmelzp.: 246° (unter Zersetzung).

2) ***Dimethyldianthron*** *s. Spl. Bd. II, S. 542.*

3. Ketone $C_{31}H_{24}O_2$.

Anhydroacetondibenzil $C_{31}H_{24}O_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5.C & \!\!\!\!=\!\!= CH \\ \;\;| & >CO \\ C_6H_5.C(OH) & \!\!\!\!.CH.C(OH)(C_6H_5).CO.C_6H_5 \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 300 u. Spl. Bd. III, S. 230.*

4. Ketone $C_{32}H_{26}O_2$.

α-Methylanhydroacetondibenzil $C_{32}H_{26}O_4$. *B.* Aus α-Methylanhydroacetonbenzil und Benzil durch alkoholische Kalilauge (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1033). — Dimorph. Aus heisser, alkoholischer Lösung warzige Krystalle vom Schmelzp.: 194°, aus kaltem Alkohol Nadeln vom Schmelzp.: 185°. Die beiden Formen gehen leicht ineinander über. — $K.C_{32}H_{25}O_4.C_{32}H_{26}O_4.4C_2H_5OH$. Krystalle, welche sich beim Umkrystallisiren zersetzen. — Natriumsalz. Nadelförmige Krystalle.

Aethyläther $C_{34}H_{30}O_4 = C_{32}H_{25}(O.C_2H_5)O_3$. *B.* Aus α-Methylanhydroacetondibenzil (s. o.) durch Aethylirung (J., M., *Soc.* **79**, 1035). — Nadeln. Schmelzp.: 250°. Schwer löslich in Alkohol.

M. *Diketone $C_nH_{2n-42}O_2$ (*S. 313—314*).

*Ketone $C_{35}H_{28}O_2$ (*S. 313—314*).

1) ****Benzamaron*** $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$ (*S. 313*). *B.* Bei der Einwirkung von HCl-Gas auf ein äquimolekulares Gemisch von Benzaldehyd und Desoxybenzoïn neben anderen Verbindungen (STOBBE, NIEDENZU, *B.* **34**, 3898). — Liefert {bei der Destillation im Vacuum} Desoxybenzoïn, Benzaldesoxybenzoïn und Isobenzaldesoxybenzoïn (vgl. unten).

***Verbindungen** $C_{21}H_{16}O$ (*S. 313—314*). *Die an dieser Stelle aufgeführten beiden Verbindungen* $C_{21}H_{16}O$ *sind* **Benzaldesoxybenzoïne** $C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CO.C_6H_5$ *und zwar ist die α-Verbindung identisch mit* **Benzaldesoxybenzoïn** (*Hptw. Bd. III, S. 261*

u. Spl. Bd. III, S. 200), die β-Verbindung identisch mit **Isobenzaldesoxybenzoïn** *(Spl. Bd. III, S. 200)* (STOBBE, NIEDENZU, *B.* **34**, 3897). *Die Verbindungen sind daher an dieser Stelle zu streichen. Ueber das* ***Phenylhydrazon** *(S. 314, Z. 10 v. o.) vgl. Hptw. Bd. IV, S. 779, Z. 8 v. o. und Spl. dazu.*

VIII. *Triketone *(S. 314—323)*.

1. *Indantrion, Triketohydrindon $C_9H_4O_3 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>CO$ *(S. 314)*. *B.* Durch Oxydation einer alkalischen αγ-Diketohydrindenlösung mittels 3—3½%iger Wasserstoffsuperoxyd-Lösung (KAUFMANN, *B.* **30**, 387). — Braungelbe Blättchen aus Eisessig. Schmelzpunkt: 190—206° (unter Zersetzung). Unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien.

S. 314, Z. 19 u. 20 v. o. statt: „271" lies: „275".

1,3-Dioxim $C_6H_4<^{C(:N.OH)}_{C(:N.OH)}>CO$ *s.* **Diisonitrosoindanon,** *S. 130.*

2. *Butyltrionphen $C_{10}H_8O_3 = C_6H_5.CO.CO.CO.CH_3$ *(S. 314)*. **1²-Monoxim** $C_6H_5.CO.C(:N.OH).CO.CH_3$ *s.* **Isonitrosobenzoylaceton,** *Hptw. Bd. III, S. 270.*

S. 314, Z. 28 v. u. statt: „230" lies: „270".

3. *Ketone $C_{10}H_6O_3$ *(S. 314)*.

2) ***1,2,3,4-Tetrahydronaphtentrion(1,2,3), 1,2,3-Triketotetrahydronaphtalin*** $C_6H_4<^{CO\,.\,CO}_{CH_2.CO}$. **4,4-Dichlorderivat** $C_{10}H_4O_3Cl_2 + 2H_2O = C_6H_4<^{CO\,.\,CO}_{CCl_2.CO} + 2H_2O$. *B.* Man übergiesst 6 g salzsaures 3-Amino-β-Naphtohydrochinon mit 6 g conc. Salzsäure und 48 g Eisessig und leitet unter Kühlung Chlor ein; nach einigen Stunden wird in Wasser gegossen, wobei sich das Triketon langsam ausscheidet (ZINCKE, NOACK, *A.* **295**, 15). — Prismen. Schmelzp.: 99° (Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird beim Kochen mit Alkohol zersetzt. Chlorkalk oxydirt zu Phtalsäure. Mit o-Phenylendiamin entsteht ein Azin, mit H_2SO_4 Isonaphtazarin (Hptw. Bd. III, S. 385). $SnCl_2$ reducirt zu Trioxynaphtalin.

6. *Ketone $C_{12}H_{12}O_3$ *(S. 315—316)*.

S. 315, Z. 16 v. o. statt: „Allylformiat" lies: „Aethylformiat".

2) ***C-Benzoylacetylaceton*** $C_6H_5.CO.CH(CO.CH_3)_2$ *(S. 315—316)*. **3,5-Dinitroderivat** $C_{12}H_{10}O_7N_2 = (NO_2)_2C_6H_3.CO.CH(CO.CH_3)_2$?. *B.* Aus 3,5-Dinitrobenzoylchlorid, Acetylaceton und Natrium in Alkohol (BEREND, HEYMANN, *J. pr.* [2] **65**, 294). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153°.

7a. 3-Phenacylpentandion(2,4) $C_{13}H_{14}O_3 = CH_3.CO.CH(CH_2.CO.C_6H_5).CO.CH_3$. *B.* Man lässt 40 g Acetylaceton, 9,2 g Natrium und 80 g ω-Bromacetophenon in Gegenwart von Alkohol auf einander bis zum Eintritt der neutralen Reaction einwirken, fällt mit Kupferacetat und zerlegt die Kupferverbindung durch verdünnte Schwefelsäure (MARCH, *C. r.* **133**, 46). — Schmelzp.: 57—58°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroleumäther. Löslich in conc. Na_2CO_3-Lösung mit gelber Farbe. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung intensiv roth. Liefert bei der Einwirkung von Hydroxylamin Dimethyl-Phenacylisoxazol (s. u.) bezw. dessen Oxim (S. 243), bei der Einwirkung von Phenylhydrazin 1-Phenyl-3,5-Dimethyl-4-Phenacylpyrazol, bei der Einwirkung von Semicarbazid 3,5-Dimethyl-4-Phenacylpyrazolcarbonamid, bei 5-stdg. Erhitzen mit einer gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung im Rohre auf 150° 2-Phenyl-4-Acetyl-5-Methylpyrrol. Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in 2-Methyl-3-Aceto-5-Phenylfuran über (M., *C. r.* **134**, 843). Wird durch verdünnte Natronlauge in Essigsäure und Acetophenonaceton gespalten. — K u p f e r v e r b i n d u n g $Cu.C_{26}H_{26}O_6$. Dunkelgrüner Niederschlag. Krystallisirt aus Chloroform oder heissem Alkohol. Schmelzpunkt: 219—220°. Unlöslich in Aether und Wasser, schwer löslich in Benzol und kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heissem Alkohol, leicht in Chloroform.

Oximanhydrid, Dimethyl-Phenacylisoxazol $C_{13}H_{13}O_2N = CH_3.C.C(CH_2.CO.C_6H_5):C.CH_3$ (N ⋯ O). *B.* Aus äquimolekularen Mengen Phenacylpentandion

und Hydroxylamin (M., *C. r.* **134**, 843). — Nadeln. Schmelzp.: 124—125°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Petroleumäther.

Oxim des Dimethyl-Phenacylisoxazols $C_{13}H_{14}O_2N_2$ = $CH_3.C.C[CH_2.C(:N.OH).C_6H_5]:C.CH_3$ (N … O). *B* Aus Phenacylpentandion und überschüssigem Hydroxylamin oder durch Oximirung des Dimethylphenacylisoxazols (s. o.) (M., *C. r.* **134**, 844). — Krystalle. Schmelzp.: 131°. Löslich in siedendem Alkohol.

8a. Triacetomesitylen $C_{15}H_{18}O_3$ = $(CH_3)_3C_6(CO.CH_3)_3$.

Acetobischloracetomesitylen $C_{15}H_{16}O_3Cl_2$ = $(CH_3)_3C_6(CO.CH_3)(CO.CH_2Cl)_2$. *B.* Durch Eintragen von 27 g $AlCl_3$ in eine Lösung von je 9 g Acetomesitylen (S. 123) und Chloracetylchlorid (Spl. Bd. I, S. 168) in 80 g CS_2 und 1-stdg. Erwärmen, nachdem die Mischung 3 Stunden im directen Sonnenlicht gestanden hat (Kunckell, Hildebrandt, *B.* **34**, 1827). — Derbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 130°.

9. *Diphenyltriketon $C_{15}H_{10}O_3$ = $(C_6H_5.CO)_2CO$ (*S. 316*).

S. 316, Z. 11 v. u. muss die Structurformel lauten: „$(C_6H_5.CO)_2C:N.OH$".
S. 316, Z. 11 v. u. statt: „298" lies: „297".

β-Monoxim des 2,4,6,4'-Tetramethoxydiphenyltriketons $C_{19}H_{19}O_7N$ = $(CH_3O)_3C_6H_2.CO.C(:N.OH).CO.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch Zufügen von etwas Salzsäure zu einer mit Amylnitrit versetzten Lösung des 2,4,6,4'-Tetramethoxy-Benzoylacetophenons (S. 227) in Chloroform (Diller, v. Kostanecki, *B.* 34, 1450). — Gelbe Prismen aus Eisessig-Alkohol. Schmelzp.: 189° (unter Gasentwickelung). Lösung in conc. Schwefelsäure orange.

β-Monoxim des 2,4,6,3'-Tetramethoxy-4'-Aethoxydiphenyltriketons $C_{21}H_{23}O_8N$ $(CH_3O)_3C_6H_2.CO.C(:N.OH).CO.C_6H_3(O.CH_3)(O.C_2H_5)$. *B.* Durch Zufügen von etwas Salzsäure zu einer mit Amylnitrit versetzten Lösung des 2,4,6,3'-Tetramethoxy-4'-Aethoxy-Benzoylacetophenons (S. 227) in Chloroform (D., v. K., *B.* **34**, 1450). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig und Alkohol). Schmelzp.: 170° (unter Gasentwickelung). Lösung in conc. Schwefelsäure gelbroth.

11. *Ketone $C_{16}H_{12}O_3$ (*S. 316—318*).

1) ****Carbinol des Benzoyl-Benzoylformylmethans, Benzoylformoïn*** $C_{16}H_{12}O_4$ = $C_6H_5.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_5$ (*S. 316—318*).

S. 317, Z. 16 v. u. statt: „$C_{20}H_{16}O_4$" lies: „$C_{20}H_{16}O_6$".

Anhydrid des Trioxims $C_{16}H_{13}O_3N_3$ = $C_6H_5.C(:N.OH).CH.C:N.OH$ / $O.N:C.C_6H_5$ *s. Verbindung $C_{16}H_{13}O_3N_3$, Hptw. Bd. III, S. 92, Z. 10 v. o. und Spl. Bd. III, S. 68, Z. 13 v. o.*

2) ***Phenyl-Benzyltriketon*** $C_6H_5.CH_2.CO.CO.CO.C_6H_5$. **β'-Monoxim, ω-Phenacetyl-Isonitrosoacetophenon** $C_{16}H_{13}O_3N$ = $C_6H_5.CH_2.CO.C(:N.OH).CO.C_6H_5$. *B.* Aus ω-Phenacetylacetophenon (S. 229) durch Amylnitrit unter Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure in Chloroformlösung (Bülow, Grotowsky, *B.* **34**, 1487). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 131° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Wird durch Kochen mit Alkali oder Säuren, auch durch längeres Sieden mit Alkohol in Blausäure, Phenylessigsäure (Spl. Bd. II, S. 812) und Benzoësäure zersetzt.

β',x-Dioxim $C_{16}H_{14}O_3N_2$ = $C_{16}H_{12}O(:N.OH)_2$. *B.* Aus dem ω-Phenacetyl-Isonitrosoacetophenon (s. o.) durch Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat unter Zusatz von Natriumacetat in alkoholischer Lösung (B., G., *B.* **34**, 1488). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 167° (unter Zersetzung).

Semicarbazon des β'-Monoxims $C_{17}H_{16}O_3N_4$ = $C_{16}H_{12}O(:N.OH)(:N.NH.CO.NH_2)$. *B.* Aus dem ω-Phenacetyl-Isonitrosoacetophenon (s. o.) durch Kochen mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in alkoholischer Lösung (B., G., *B.* 34, 1487). — Farblose Krystalle aus Alkohol, welche sich bei 220° zersetzen.

α-Brom-α-Aethoxyderivat des Phenylbenzyltriketons $C_6H_5.CBr(O.C_2H_5).CO.CO.CO.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. III, Z. 318, Z. 19 v. o.*

13. *Dibenzoylaceton $C_{17}H_{14}O_3$ = $(C_6H_5.CO)_2CH.CO.CH_3$ (*S. 318—319*).

a) *α-Derivat (Enolform) (*S. 318—319*). Wird in Aether durch NH_3 allmählich als gelbes Ammonsalz ausgeschieden, während die Ketoform gegen NH_3 indifferent ist (Hantzsch, Dollfus, *B.* **35**, 243).

S. 319, Z. 4 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 192—193°".

17. *Ketone $C_{18}H_{16}O_3$ (*S. 320—321*).

2) ***1,4-Dibenzoylbutanon(2)*** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. **1,4-Dibenzoylbutanol(3)-on(2)** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH(OH).CH_2.CO.C_6H_5$. **Anhydrid des Trioxims** $C_6H_5.C(:N.OH).CH_2.C(:N.OH).CH.CH_2$ / $O.N:C.C_6H_5$ *s. Verbindung* $C_{18}H_{17}O_3N_3$, *Hptw. Bd. III, S. 95, Z. 26 v. u. und Spl. Bd. III, S. 69, Z. 10 v. o.*

S. 321, Z. 25 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 79°".

18a. Anhydrobisdiketohydrinden $C_{18}H_{10}O_3 = C_6H_4<{CO \atop CO}>C:C<{CH_2 \atop C_6H_4}>CO$ *u. Derivate s. Hptw. Bd. III, S. 275—276 u. Spl. Bd. III, S. 214—215.*

19. *Ketone $C_{19}H_{18}O_3$ (*S. 321*).

1) ****2,4'-Dipropionylbenzophenon*** $C_6H_4(CO.C_2H_5)-CO-C_6H_4-CO.C_2H_5$ (*S. 321, Z. 30 v. o.*). ({LIMPRICHT, ...} *A.* **309**, 111).

2) ***Butyryldibenzoylmethan*** $(C_6H_5.CO)_2CH.CO.C_3H_7$ oder $C_6H_5.CO.C[:C(OH).C_6H_5].CO.C_3H_7$. *B.* Man suspendirt 5 g Natriumdraht in 250 ccm absolutem Aether, versetzt tropfenweise unter Kühlung mit einer Mischung von 20 g Methylpropylketon und 30 g Benzoylchlorid, fügt dann Wasser hinzu, schüttelt die ätherische Lösung mit verdünntem Alkali aus, säuert die alkalische Lösung an und befreit den erhaltenen Niederschlag durch Extraction mit kaltem Alkohol von Benzoësäure (FREER, LACHMANN, *Am.* **19**, 879). — Schmelzp.: ca. 115°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol oder Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol. Löslich in Alkali, Alkalicarbonat, färbt $FeCl_3$ roth.

19a. Xyloylformoïne $C_{20}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C_6H_3.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ *s. Hptw. Bd. III, S. 320, Z. 3 v. u. bis S. 321, Z. 14 v. o.*

19b. Diindonylaceton $C_{21}H_{14}O_3 = CH_3.CO.CH\left[C<{CH \atop C_6H_4}>CO\right]_2$. *B.* Aus γ-Brom-α-Indon und Natriumacetessigester in Alkohol (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2430). — Mattgelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 212°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol.

20. *Tribenzoylmethan $C_{22}H_{16}O_3$ (*S. 321—322*).

*Tribenzoylmethanbenzoat $C_{29}H_{20}O_4 = (C_6H_5.CO)_2C:C(O.C_7H_5O).C_6H_5$ (*S. 322*). *B.* Bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Acetophenon und Benzoylchlorid (FREER, LACHMANN, *Am.* **19**, 884—886).

S. 322, Z. 17 v. o. statt: „$C_{32}H_{22}O_4$" lies: „$C_{33}H_{22}O_4$".

22. *Ketone $C_{23}H_{16}O_3$ (*S. 322*).

2) ***2-Benzoyl-2-o-Tolyl-1,3-Diketohydrinden*** $C_6H_4<{CO \atop CO}>C<{CO.C_6H_5 \atop C_6H_4.CH_3}$. *B.* Durch Erwärmen von 2-o-Tolyl-1,3-Diketohydrinden (S. 223) mit Benzoylchlorid (GOLDBERG, *B.* **33**, 2821). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 181°.

23a. Benzalbiindon $C_{25}H_{14}O_3 = C_6H_4<{CO \atop CO}>C:C<{C_6H_4 \atop C:CH.C_6H_5}>CO$. *B.* Beim Kochen von Biindon (S. 214) mit Benzaldehyd (HOYER, *B.* **34**, 3270). — Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 205°. In alkoholischer Kalilauge mit vergänglicher blauvioletter Farbe löslich.

p-Methoxybenzalbiindon $C_{26}H_{16}O_4 = C_6H_4<{CO \atop CO}>C:C<{C_6H_4 \atop C:CH.C_6H_4.O.CH_3}>CO$. *B.* Beim Kochen von Biindon (S. 214) mit Anisaldehyd (H., *B.* **34**, 3271). — Rothbraune Nadeln mit grünem Schimmer. Schmelzp.: 242°. Leicht löslich in heissem Alkohol.

24a. Diindonylacetophenon $C_{26}H_{16}O_3 = C_6H_5.CO.CH\left[C<{CH \atop C_6H_4}>CO\right]_2$. *B.* Aus γ-Brom-α-Indon und Natrium-Benzoylessigester in Alkohol (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2431). — Eigelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 246°.

24b. 2,4'-Dibenzoylbenzophenon $C_{27}H_{18}O_3 = CO(C_6H_4.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzophenondicarbonsäurechlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid (LIMPRICHT, *A.* **309**, 111). — Rhombische Krystalle aus Benzol-Alkohol. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

24c. Cinnamylidenbiindon $C_{27}H_{16}O_3 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C:C{<}{}^{C_6H_4>CO}_{C:CH.CH:CH.C_6H_5}$. *B.* Beim Kochen von Biindon (S. 214) mit Zimmtaldehyd (S. 45) (HOYER, *B.* **34**, 3270). — Scharlachrothe Flitter. Schmelzp.: 243°. Unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in heissem Eisessig.

25. *Tribenzoylenbenzol $C_{27}H_{12}O_3$ (*S. 322*).

Trisdioxybenzoylenbenzol $C_{27}H_{12}O_9$ (s. Formel I) bezw. Bisdioxy-Truxenchinon $C_{18}H_8O_6$ (s. Formel II) (vgl dazu MANTHEY, *B.* **33**, 3085). *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Anhydro-Bis-4,5-dimethoxydiketohydrinden (S. 215) bezw. Natrium-Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureester (Spl. Bd. II, S. 1174, Z. 4 v. o.) mit rauchender Salzsäure auf 150° (LANDAU, *B.* **33**, 2440). — Schwarzes, körniges Pulver. In Pyridin mit grüner Farbe leicht löslich, sonst sehr wenig. Lösung in verdünnten Alkalien roth. Färbt Beizen katechubraun.

I. [OH, HO, CO]$_3$ II. [OH, HO, CO]$_2$?

Hexabenzoylderivat $C_{69}H_{36}O_{15} = C_{27}H_6O_3(O.CO.C_6H_5)_6$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen von Trisdioxybenzoylenbenzol (s. o.) mit Benzoylchlorid auf 150° (L., *B.* **33**, 2441). — Grüne Flocken (aus Benzol + Ligroïn). Giebt bei längerem Stehen mit Alkalien eine rothe Lösung.

25a. 2,4'-Ditoluylbenzophenon $C_{29}H_{22}O_3 = CO(C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus Benzophenondicarbonsäure(2,4')-Chlorid (Spl. Bd. II, S. 1147) und Toluol mit Aluminiumchlorid (LIMPRICHT, *A.* **309**, 112). — Amorphe Masse aus Alkohol, Aether oder Eisessig.

26a. Tetrahydrotribenzoylanthracen $C_{35}H_{26}O_3 = C_{14}H_{11}(CO.C_6H_5)_3$. *B.* Durch Reduction von Tribenzoylanthracen (s. u.) mit Zinkstaub in Eisessig (LIPPMANN, KEPPICH, *B.* **33**, 3092). — Gelbe Säulen (aus Benzol oder Eisessig). Schmelzp.: 187—188°. Färbt conc. Schwefelsäure tief grün. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird von Chromsäure zu Anthrachinon (Hptw. Bd. III, S. 406) und Benzoësäure oxydirt.

26b. Tribenzoylanthracen $C_{35}H_{22}O_3 = C_{14}H_7(CO.C_6H_5)_3$. *B.* Durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf Anthracen + Benzoylchlorid (neben viel Anthraphenon, S. 202) (LIPPMANN, KEPPICH, *B.* **33**, 3091). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol oder viel Benzol). Schmilzt oberhalb 300°. Färbt conc. Schwefelsäure dunkelroth. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Anthrachinon (Hptw. Bd. III, S. 406) und Benzoësäure bezw. gelbliche, verfilzte Nädelchen vom Schmelzp.: 255—256°. Wird von Zinkstaub in Eisessig zu Tetrahydrotribenzoylanthracen (s. o.) reducirt.

27. *Dibenzaltriacetophenon $C_{38}H_{32}O_3$ (*S. 322—323*). a) *α-Derivat (*S. 322—323*). Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, die bei längerem Stehen in roth übergeht (v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 2246).

Bisäthoxybenzaltriacetophenon $C_{42}H_{40}O_5 = C_2H_5O.C_6H_4.CH(CH_2.CO.C_6H_5).CH(CO.C_6H_5).CH(C_6H_4.O.C_2H_5).CH_2.CO.C_6H_5$. a) o-Aethoxybenzalderivat. *B.* Beim Erhitzen von Salicylaldehyd-Aethyläther (Hptw. Bd. III, S. 67), gelöst in Alkohol, mit Acetophenon (S. 90) und conc. Natronlauge (v. KOSTANECKI, SCHNEIDER, *B.* **29**, 1893). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 190—192°. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe.

b) m-Aethoxybenzalderivat. *B.* Analog dem o-Derivat (s. o.) (v. K., S., *B.* **29**, 1894). — Krusten aus Benzol. Schmelzp.: 225°. Sehr wenig löslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit bräunlichrother Farbe.

c) p-Aethoxybenzalderivat. *B.* Analog dem o-Derivat (s. o.) (v. K., S.). — Krystalle aus heissem Eisessig. Schmelzp.: 226—227°. Kaum löslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit bräunlichrother Farbe.

Dipiperonaltriacetophenon $C_{40}H_{32}O_7 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH(CH_2.CO.C_6H_5).CH(CO.C_6H_5).CH(C_6H_3:O_2:CH_2).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Analog dem Bis-2-äthoxybenzaltriacetophenon (S. 245) (v. K., S., *B.* **29**, 1894). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 253° bis 257°. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe.

28. Dibenzal-Trismethyl-p-tolylketon $C_{41}H_{38}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH(CO.C_6H_4.CH_3).CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von 10,6 g Benzaldehyd und 20 g Methyl-p-Tolylketon (S. 116), gelöst in 100 g Alkohol, mit 25 g Natronlauge von 40% (v. Kostanecki, Rossbach, *B.* **29**, 2247). — Krystallpulver (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 228°. Sehr wenig löslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe und zinnoberrother Fluorescenz.

IX. *Tetraketone (*S. 323—326*).

Als Derivate der Tetraketone sind die „*Dinitrosacyle*“ (vgl. Hptw. Bd. III, S. 134, 298, 300 (Z. 24 v. u.), 302 und Spl. Bd. III, S. 105, 231, 232)

$$\begin{array}{c} R.CO.C\text{——}C.CO.R \\ \ddot{}\qquad\quad \ddot{} \\ N.O.O.N \end{array}$$

anzusehen, welche aus den Methylketonen $R.CO.CH_3$ durch Einwirkung von Salpetersäure (D: 1,4) entstehen (Holleman, *R.* **6**, 82; *B.* **20**, 3359; **21**, 2835). Diese Dinitrosacyle gehen durch Einwirkung von primären Aminen unter Abspaltung eines Säurerestes in *Isotriazoxole* über, z. B.:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CO.C\text{—}C.CO.C_6H_5 \\ N\quad N \\ O\text{—}O \end{array} + 2C_6H_5.NH_2 = \begin{array}{c} C_6H_5.CO.C\quad CH \\ N\quad N \\ OH\quad N(OH).C_6H_5 \end{array} + C_6H_5.NH.CO.C_6H_5,$$

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CO.C\quad CH \\ N\quad N \\ OH\quad N(OH).C_6H_5 \end{array} - H_2O = \begin{array}{c} C_6H_5.CO.C\text{—}CH \\ N\quad N \\ O\text{—}N.C_6H_5 \end{array} \text{(Isotriazoxol).}$$

Die Isotriazoxole sind dunkelbraune, unbeständige Körper, welche durch Erhitzen mit absolutem Alkohol oder Eisessig in die isomeren, beständigen, farblosen *Triazoxole* übergehen, z. B.:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CO.C\text{—}CH \\ N\quad N \\ O\text{—}N.C_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5.CO.C\text{—}O \\ N\quad N.C_6H_5 \\ CH{=}N \end{array}$$

— ein der Beckmann'schen Umlagerung analoger Process (Boeseken, *R.* **16**, 297).

1. *Tetraketone $C_{10}H_4O_4$ (*S. 323*).

Tetraketotetrahydronaphtalin (Ring mit CO, CO, CO, CO) *s. Spl. zu Bd. III, S. 386.* **1,3-Dioxim** *s.* **1,3-Dinitrosonaphtoresorcin(2,4)**, *Hptw. Bd. III, S. 381.*

3. *Benzalbisacetylaceton $C_{17}H_{20}O_4$ (*S. 324*). Existirt nach Schiff, *A.* **309**, 206, in sechs isomeren Formen. Das Product, wie es durch die bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführte Condensation von Acetylaceton mit Benzaldehyd in 70%igem Alkohol bei Gegenwart von etwas Piperidin erhalten wird, kann durch Benzol in eine Substanz vom Schmelzp.: 168° und eine vom Schmelzp.: 120—123° getrennt werden. Aus den ursprünglichen öligen Mutterlaugen scheidet sich eine dritte Substanz vom Schmelzp.: 125° aus, die aus Benzol + Petroleumäther krystallisirt wird. Die Substanz vom Schmelzp.: 168° ist ein allelotropes Gemisch und dient ebenso wie die beiden anderen zur Darstellung der sechs isomeren Benzalbisacetylacetone (Sch., *A.* **309**, 206; *G.* **30 I**, 203).

Ein Präparat vom Schmelzp.: 165° erhält man durch Einwirkung geringer Mengen Diäthylamin auf Benzalacetylaceton in alkoholischer Lösung (Knoevenagel, Faber, *B.* **31**, 2775).

a) *Diketo*-Benzalbisacetylaceton: $CH_3.CO.CH.CO.CH_3$ / $\dot{C}H.C_6H_5$ / $CH_3.CO.CH.CO.CH_3$
B. Aus der cis, cis-Dienolform (s. u.) durch rauchende Salzsäure auf dem Wasserbade (Sch., *A.* **309**, 225; *G.* **30** I, 218). — Nadeln aus Benzol-Petroleumäther. Schmelzp.: 163°. Löslich in heissem Alkohol, Benzol und Petroleumäther, schwer löslich in heissem Wasser und heissem Aether. Wird von siedender Natronlauge weder gelöst noch verändert. Giebt auch in der Hitze mit $FeCl_3$ keine Färbung. Durch längeres Stehen mit 2 At.-Gew. Natrium in Alkohol entsteht das trans, trans-Dienol (s. u.).

b) *cis-Ketoenol*-Benzalbisacetylaceton: $\frac{HO}{CH_3}>C:C.CO.CH_3$ / $\dot{C}H.C_6H_5$ / $CH_3.CO.CH.CO.CH_3$
Darst. Aus dem bei der Condensation von Benzaldehyd mit Acetylaceton ausfallenden Krystallgemisch durch Extraction mit Benzol (Sch., *A.* **309**, 219; *G.* **30** I, 213). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 123°. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Aether, sehr wenig in siedendem Ligroïn. Giebt mit $FeCl_3$ nur in der Hitze Rothfärbung. Wird beim Schmelzen partiell, durch Natronlauge oder Natriumäthylat glatt in das cis, trans-Dienol (s. u.) umgewandelt. Liefert mit rauchender Salzsäure bei kurzem Erwärmen das trans-Ketoenol (s. u.).

c) *trans-Ketoenol*-Benzalbisacetylaceton: $\frac{CH_3}{HO}>C:C.CO.CH_3$ / $\dot{C}H.C_6H_5$ / $CH_3.CO.CH.CO.CH_3$
B. Aus dem bei 168° schmelzenden allelotropen Gemisch (s. o.) durch Erhitzen mit 2 Thln. Benzol im Rohre auf 170—200° (Sch., *A.* **309**, 210; *G.* **30** I, 205). — Blättchen aus Benzol. Schmelzpunkt: 182—183°. Unlöslich in Aether und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Benzol, ziemlich in kaltem Alkohol. Giebt in alkalischer Lösung mit $FeCl_3$ in der Kälte langsam, in der Hitze sofort Rothfärbung. Wird durch siedenden Alkohol sofort, in trockenem Zustande bei längerem Stehen, in das Gemisch vom Schmelzp.: 168° zurückverwandelt, dem es chemisch durchaus gleicht. Natronlauge giebt ein gelbes Oel, Natriumäthylat das Salz des trans, trans-Dienols (s. u.).

d) *cis, cis-Dienol*-Benzalbisacetylaceton: $\frac{HO}{CH_3}>C:C\diagup CO.CH_3$ / $\dot{C}H.C_6H_5$ / $\frac{CH_3}{HO}>C:\dot{C}\diagdown CO.CH_3$
Darst. Aus den letzten Mutterlaugen der Synthese der Benzalbisacetylacetone bei langem Stehen (Sch., *A.* **309**, 224; *G.* **30** I, 217). — Prismen (aus Benzol oder Benzol-Ligroïn.) Schmelzp.: 125—126°. Leicht löslich in organischen Mitteln ausser Ligroïn. In Natronlauge unverändert löslich. Giebt mit $FeCl_3$ sofort Carmoisinfärbung. Ist auch in der Hitze sehr beständig und liefert mit rauchender Salzsäure die Diketoform (s. o).

e) *cis, trans-Dienol*-Benzalbisacetylaceton: $\frac{HO}{CH_3}>C:C\diagup CO.CH_3$ / $\dot{C}H.C_6H_5$ / $\frac{HO}{CH_3}>C:\dot{C}\diagdown CO.CH_3$
B. Aus dem cis-Ketoenol (s. o.) durch nicht ganz 2 At.-Gew. Natrium in absolutem, kaltem Alkohol und Eintragen in kalte Schwefelsäure von 5% (Sch, *A.* **309**, 221; *G.* **30** I, 215). — Weisses Krystallpulver (aus Benzol durch Ligroïn). Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in allen Mitteln ausser Wasser und Ligroïn. In Natronlauge löslich, durch Salzsäure in Nadeln abscheidbar. Giebt mit $FeCl_3$ sofort weinrothe Färbung. Gegen Hitze sehr empfindlich. Liefert beim Schmelzen eine Mischform vom Schmelzp.: 110—112°.

f) *trans, trans-Dienol*-Benzalbisacetylaceton: $\frac{CH_3}{OH}>C:C\diagup CO.CH_3$ / $\dot{C}H.C_6H_5$ / $\frac{OH}{CH_3}>C:\dot{C}\diagdown CO.CH_3$
B. Durch Behandlung des trans-Ketoenols (s. o.) mit der Lösung von etwas mehr als 1 At.-Gew. Natrium in reinem, absolutem Alkohol oder aus der Diketoform (s. o.) durch Behandlung mit einer Lösung von 2 At.-Gew. Natrium in Alkohol (Sch., *A.* **309**, 214; *G.* **30** I, 208, 222). — Glänzende Prismen (aus siedendem Ligroïn). Schmelzp.: 91—92°. Sehr wenig stabil. Geht beim Schmelzen und auch beim Umkrystallisiren aus Alkohol in die Mischform (Schmelzp.: 168°) über. Färbt sich in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ roth. Liefert mit verdünnter Natronlauge ein gelbes Oel.

Anhydrid des trans, trans-Dienol-Benzalbisacetylacetons $C_{17}H_{18}O_3$. *B.* Aus den Verbindungen Schmelzp.: 168°, Schmelzp.: 182° und Schmelzp.: 91° (s. o.) durch Natronlauge oder besser durch 2 At.-Gew. Natrium in Alkohol von 95% (Sch., *A.* **309**, 216; *G.* **30** I, 210). — Dicker Syrup. Zeigt keine Eisenchloridreaction. Wird durch längere Berührung mit Natronlauge in 1-Methyl-3-Phenylcyclohexen(6)-on(5) (S. 138) verwandelt.

S. 324, Z. 19 v. o. statt: „83°" lies: „88°".

6. *Bisdiketohydrinden (Aethindiphtalyl) $C_{18}H_{10}O_4 = C_6H_4<{CO \atop CO}>CH.CH<{CO \atop CO}>C_6H_4$ (*S. 325*). *B.* {. . . . (Nathanson, ...)}; daneben entsteht Isoäthindiphtalid (Spl. Bd. II,

S. 1187) (vgl. Gabriel, Leupold, *B.* **31**, 1161). Beim Kochen von Dichlorbisdiketohydrinden (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor (G., L.). Aus Monochlorbisdiketohydrinden (s. u.) durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor oder wässeriger bezw. alkoholischer Kalilauge (G., L., *B.* **31**, 1167). Aus Methoxybisdiketohydrinden (s. u.) durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (G., L.). — Schmelzp.: 297°. Löslich in Alkalien mit kastanienbrauner Farbe. Liefert bei der Oxydation mit H_2O_2 oder Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung Dioxybisdiketohydrinden (s. u.). Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf die Eisessiglösung entstehen Dichlor- bezw. Dibrom-Bisdiketohydrinden (s. u.), während PCl_5 die in siedendem $POCl_3$ gelöste Substanz in Monochlorbisdiketohydrinden überführt. — $K_2.C_{18}H_8O_4 + H_2O$. Braunrothe, quadratische Blättchen.

Chlorbisdiketohydrinden $C_{18}H_9O_4Cl = C_6H_4<{CO \atop CO}>CCl.HC<{CO \atop CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf in siedendem $POCl_3$ gelöstes Bisdiketohydrinden (Gabriel, Leupold, *B.* **31**, 1170). — Nadeln aus Amylalkohol. Schmelzp.: 242—244°. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure + Phosphor Bisdiketohydrinden zurück, desgleichen bei der Einwirkung von alkoholischer oder wässeriger Kalilauge, während Natriumäthylat Oxybisdiketohydrinden (s. u.) und Natriummethylat das Natriumsalz des Methoxybisdiketohydrindens (s. u.) ergiebt.

Dichlorbisdiketohydrinden $C_{18}H_8O_4Cl_2 = C_6H_4<{CO \atop CO}>CCl.ClC<{CO \atop CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf in Eisessig suspendirtes Bisdiketohydrinden (G., L., *B.* **31**, 1167). — Spitzrhombische Krystalle (aus der 80—100-fachen Menge Eisessig), die gegen 298° zu einer röthlichen Flüssigkeit schmelzen. Beim Auflösen in Alkali entsteht Dioxybisdiketohydrinden (s. u.). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor wird Bisdiketohydrinden erhalten. Bei der Einwirkung von $Na.OCH_3$ wird das Natriumsalz $C_{21}H_{17}O_7Na$ (s. u.) erhalten.

Verbindung $C_{21}H_{17}O_7Na = CH_3.O_2C.C_6H_4.CO.C(O.CH_3)(Na).(CH_3O)C<{CO \atop CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Einwirkung von Natriummethylat auf in Holzgeist aufgeschlämmtes Dichlorbisdiketohydrinden (s. o.) (G., L., *B.* **31**, 1167). — Citronengelbe Tafeln oder gelber, aus spitzen Rhomben bestehender, pulveriger Niederschlag. Löslich in viel Wasser mit gelber Farbe. Liefert bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure Dimethoxybisdiketohydrinden (S. 249).

Dibrombisdiketohydrinden $C_{18}H_8O_4Br_2 = C_6H_4<{CO \atop CO}>CBr.BrC<{CO \atop CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf in Eisessig suspendirtes Bisdiketohydrinden (G., L., *B.* **31**, 1169). — Oktaëderähnliche Krystalle aus Nitrobenzol. Schmelzp.: ca. 280° (unter Zersetzung).

Oxybisdiketohydrinden $C_{18}H_{10}O_5 = C_6H_4<{CO \atop CO}>C(OH).HC<{CO \atop CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf in Alkohol aufgeschlämmtes Chlorbisdiketohydrinden (s. o.) (Gabriel, Leupold, *B.* **31**, 1171). — Kleine Körner oder mikroskopische Säulchen (aus Aceton + Ligroïn), die sich von 160° an dunkel färben und bei ca. 171° schmelzen. Liefert bei der Reduction mit HJ + rothem Phosphor Isoäthindiphtalid (Spl. Bd. II, S. 1187) neben einer Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$ (farblose Nadeln aus Alkohol; Schmelzp.: 150°; in Alkalien beim Erwärmen mit röthlicher Farbe löslich).

Methoxybisdiketohydrinden $C_{19}H_{12}O_5 = C_6H_4<{CO \atop CO}>C(O.CH_3).HC<{CO \atop CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Einwirkung von Natriummethylat auf Chlorbisdiketohydrinden (s. o.) (G., L., *B.* **31**, 1173). — Rhomboëder bezw. flache Säulchen (aus Aceton + Ligroïn). Beginnt sich bei ca. 140° zu bräunen, färbt sich dann immer dunkler braunroth und hat sich gegen 230° in eine tief dunkelrothe Flüssigkeit verwandelt. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entstehen Bisdiketohydrinden und CH_3J. — $Na.C_{19}H_{11}O_5 + {}^1/_2H_2O$. Citronengelbe, spitze Rhomben. — $Ag.C_{19}H_{11}O_5$. Orangegelbe, zugespitzte Nadeln bezw. rhombische Tafeln.

Dioxybisdiketohydrinden $C_{18}H_{10}O_6 = C_6H_4<{CO \atop CO}>C(OH).(OH)C<{CO \atop CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Oxydation von Bisdiketohydrinden mit H_2O_2 oder Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung (G., L., *B.* **31**, 1164). Bei der Einwirkung von Alkali auf Dichlorbisdiketohydrinden (s. o.) (G., L.). — Citronengelbe, beiderseitig zugespitzte Nadeln aus Nitrobenzol. Schmilzt bei 168—170° zu einer rothen Flüssigkeit. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Amylalkohol, leichter in Eisessig, Nitrobenzol und Aethylbenzoat. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. Liefert beim Kochen mit Wasser Phtalonsäure (Spl. Bd. II, S. 1129)

und α,γ-Diketohydrinden (S. 213) (bezw. Anhydrobisdiketohydrinden, S. 214). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Bisdiketohydrindenoxyd (s. u.).

Dimethoxybisdiketohydrinden $C_{20}H_{14}O_6 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C(O.CH_3).(CH_3O)C{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Durch Einwirkung verdünnter Salzsäure auf die aus Dichlorbisdiketohydrinden und Natriummethylat entstehende Verbindung $C_{21}H_{17}O_7Na$ (S. 248) (G., L., *B.* **31**, 1168). — Rhombische Tafeln (aus Aceton + Ligroïn), die sich bei ca. 150° gelb färben, gegen 160° sintern und bei 175—180° schmelzen. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Isoäthindiphtalid (Spl. Bd. II, S. 1187).

Bisdiketohydrindenoxyd $C_{18}H_8O_5 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C\overset{O}{\frown}C{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Durch Kochen von Dioxybisdiketohydrinden (S. 248) mit Essigsäureanhydrid (G., L., *B.* **31**, 1166). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 216—218° (unter Zersetzung).

6a. Benzalbishydroresorcin $C_{19}H_{20}O_4 = \begin{matrix} CH_2.CO.C.CH(C_6H_5).CH.CO.CH_2 \\ CH_2.CH_2.C(OH) \quad\quad CO.CH_2.CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Dihydroresorcin (Spl. Bd. II, S. 544) und Benzaldehyd in alkoholisch-wässeriger Lösung (VORLÄNDER, STRAUSS, *A.* **309**, 375). — Blättchen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: gegen 208° (Zersetzung). Löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Reagirt in alkoholischer Lösung sauer und färbt sich mit $FeCl_3$ bräunlich.

6b. Methylbisdiketohydrinden $C_{19}H_{12}O_4 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C(CH_3).CH{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$.

Methylmethoxybisdiketohydrinden $C_{20}H_{14}O_5 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C(CH_3).(CH_3O)C{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von Methoxybisdiketohydrinden-Silber (S. 248) mit CH_3J auf 100° und nach weiteren 3 Stunden auf 130° (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1174). — Rhombische Nadeln oder Tafeln (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 214—216°.

7a. Dimethylbisdiketohydrinden $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C(CH_3).(CH_3)C{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von Bisdiketohydrinden-Kalium (S. 248) mit CH_3J auf 100° (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1163). Durch Oxydation von β-Methyldiketohydrinden (S. 216) mit Kaliumpersulfat (G., L.). — Farblose, rhombische Tafeln bezw. schief abgeschnittene, flache Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 203—205°. Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure nicht verändert.

7b. Benzalbisdimethylhydroresorcin $C_{23}H_{28}O_4 = \begin{matrix} CH_2.CO.C.CH(C_6H_5).CH.CO.CH_2 \\ (CH_3)_2C.CH_2.C(OH) \quad\quad CO.CH_2.C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Dimethyldihydroresorcin (Spl. Bd. I, S. 536) und Benzaldehyd in absolut-alkoholischer Lösung (VORLÄNDER, STRAUSS, *A.* **309**, 379). — Prismatische Tafeln. Schmelzp.: gegen 193°. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und färbt sich mit $FeCl_3$ violettbraun Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid Phenyltetramethyloktohydroxanthendion (Spl. zu Bd. III, S. 737).

7c. Methylenbisphenylhydroresorcin $C_{25}H_{24}O_4 = \begin{matrix} CH_2.CO.C.CH_2-CH.CO.CH_2 \\ (C_6H_5)CH.CH_2.C(OH) \quad CO.CH_2.CH(C_6H_5) \end{matrix}$. *B.* Aus Phenyldihydroresorcin (S. 216) und Formaldehyd in wässeriger Lösung (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 371). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: etwa 212°. Geht beim Erhitzen mit Eisessig in Diphenyloktohydroxanthendion (Spl. zu Bd. III, S. 737) über.

7d. Diindonylbenzoylaceton $C_{28}H_{18}O_4 = (CH_3.CO)(C_6H_5.CO)C\left[C{<}{}^{CH}_{C_6H_4}{>}CO\right]_2$. *B.* Aus 3-Bromindenon (S. 135) und Benzoylacetessigester (Spl. Bd. II, S. 1076) in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2432). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 258°.

8a. Benzalbisphenylhydroresorcin $C_{31}H_{28}O_4 = \begin{matrix} CH_2.CO.C.CH(C_6H_5).CH.CO.CH_2 \\ (C_6H_5)CH.CH_2.C(OH) \quad\quad CO.CH_2.CH(C_6H_5) \end{matrix}$. *B.* Aus Phenyldihydroresorcin (S. 216) und

Benzaldehyd in absolut-alkoholischer Lösung (VORLÄNDER, STRAUSS, *A.* **309**, 380). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: etwa 125° (Wasserabspaltung). Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Reagirt in alkoholisch-wässeriger Lösung sauer und färbt sich mit $FeCl_3$ braun. Geht beim Schmelzen sowie beim Erhitzen mit Eisessig oder Acetanhydrid in Triphenyloktohydroxanthendion (Spl. zu Bd. III, S. 737) über.

9. *Ketone $C_{32}H_{22}O_4$ (*S. 326*).

2) ***Bis-5-methyl-2-phenyldiketohydrinden*** $CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C(C_6H_5).C(C_6H_5)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_3.CH_3$. *B.* Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure der mit $NaNO_2$ (1 g) versetzten Lösung von 1 g Methylphenyldiketohydrinden (S. 232—233) in 15 ccm verdünntem Alkohol (BLANK, *B.* **29**, 2379). Beim Stehen von Methylphenylbromdiketohydrinden (S. 233) mit Alkohol (B.). — Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 209°. Leicht löslich in warmem Essigester, Aether, Benzol und Chloroform.

IXa. Pentaketone und Hexaketone.

x,x-Dibenzoyl-Heptantrion(2,4,6) $C_{21}H_{18}O_5 = C_7H_8(C_7H_5O)_2O_3$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Diacetylaceton (Spl. Bd. I, S. 541) mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat (FEIST, BELART, *B.* **28**, 1824). — Gelbe Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 55°. Leicht löslich in Soda. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, Essigsäure, Benzoylaceton (S. 207) und eine Verbindung $C_{14}H_{14}O_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{14}H_{14}O_3$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen bei der Destillation von Dibenzoyl-Heptantrion(2,4,6) (F., B., *B.* **28**, 1825). — Nädelchen. Unlöslich in Alkalien.

Trisdiketohydrinden $C_{27}H_{14}O_6 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C\left[CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4\right]_2$. *B.* Neben einer Verbindung $C_{18}H_{10}O_3$ (?) durch Eintragen von 6 g Jod in eine Lösung von 10 g Natrium-α,γ-Diketohydrinden-β-Carbonsäureester (Spl. Bd. II, S. 1080) in 1 L. heissem Wasser und Erwärmen, bis der anfangs gelbe Niederschlag tief dunkelgrau geworden ist (LIEBERMANN, FLATOW, *B.* **33**, 2435). Durch längeres Kochen von 2,2-Dibromdiketohydrinden (S. 213—214) mit Wasser (F., *B.* **34**, 2148). Durch kurzes Kochen von 2,2-Dibrom, 2,2-Dijod- oder 2-Brom-Diketohydrinden (S. 213—214) mit Diketohydrinden (S. 213) + Natriumalkoholat in Alkohol (F.). — Vierseitige Prismen aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 266° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure und in verdünnten Alkalien gelb. Durch Schütteln mit 2 Mol.-Gew. $^1/_{10}$-norm. Kali entsteht das Dikaliumsalz des Trisdiketohydrindens, bei Anwendung von überschüssigem Kali und Zutritt von Luft bildet sich das rothe Dikaliumsalz des Oxytrisdiketohydrindens (s. u.), Kochen mit Natronlauge oder Soda liefert Isoäthindiphtalid (Spl. Bd. II, S. 1187) (L., LANDAU, *B.* **34**, 2149). Beim Sublimiren im Vacuum entstehen Phtalsäure und anscheinend Isoäthindiphtalid. Geht durch Kochen mit Acetanhydrid + Natriumacetat in Anhydrotrisdiketohydrinden (s. u.) über.

Anhydrotrisdiketohydrinden (Phtalyldibenzoylenpyron) $C_{27}H_{12}O_5 =$ $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C=C(CO.C_6H_4)}{C=C(CO.C_6H_4)}>O$. *B.* Aus Trisdiketohydrinden durch Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat oder Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 725) (LI., F., *B.* **33**, 2438). — Goldgelbe Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 320°. Fast unlöslich. Wird von heissem, alkoholischem Kali langsam unter Orangefärbung der Flüssigkeit aufgenommen.

Oxytrisdiketohydrinden $C_{27}H_{14}O_7 =$ $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$, $HO.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht durch Kochen von Trisdiketohydrinden mit überschüssigem Kali bei Luftzutritt (LIEBERMANN, LANDAU, *B.* **34**, 2150; vgl. *B.* **33**, 2436). — Tiefrothes Pulver (Schmelzp.: 218—219° unter Zersetzung), das durch Umkrystallisiren aus Eisessig in honiggelbe, bezw. fast farblose Blättchen (Schmelzp.: 225—228° unter Zersetzung) übergeht. Löslich in Alkalien, Ammoniak und wässerigem Pyridin mit tief gelbrother Farbe. Die rothe Modification ist in Wasser und Chloroform leicht löslich, die gelbe Modification dagegen unlöslich, bezw. sehr wenig löslich. In Aceton ist die gelbe Substanz weit leichter löslich als die rothe. Durch Ver-

dunsten einer Acetonlösung der rothen Modification entsteht die gelbe Verbindung; letztere geht dagegen durch Kochen mit sehr verdünnter Essigsäure, sowie durch Zufügen von Alkohol zu ihrer Chloroformlösung in die rothe Substanz über. — $K_2.C_{27}H_{12}O_7$. Rothes, goldglänzendes Pulver (L., L., *B.* **34**, 2152). — $Ba.C_{27}H_{12}O_7$. Orangerother Niederschlag. Wird bei 110° unter Wasserverlust carminroth. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

IXb. Chinole.

Als „*Chinole*" bezeichnet man nach BAMBERGER (*B.* **33**, 3607) cyklische Ketonalkohole, welche den Chinonen (als Diketone aufgefasst) entsprechen.

Zur Geschichte der Chinole siehe: ZINCKE, *B.* **34**, 253; AUWERS, *B.* **35**, 443; BAMBERGER, *B.* **35**, 1429.

Bezifferung der Chinole: $(1)CO<\begin{matrix}\overset{(6)}{CH}:\overset{(5)}{CH}\\ \underset{(2)}{CH}:\underset{(3)}{CH}\end{matrix}>C<\begin{matrix}H(4)\\OH(4')\end{matrix}$ (BAMBERGER, *B.* **33**, 3624 Anm.).

Chinole entstehen durch Oxydation von paraalkylirten Phenolen mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, *B.* **35**, 1426). Fernere Bildungsweisen s. unten bei den einzelnen Verbindungen.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chinole entstehen Homologe des Azobenzols, bei der Einwirkung von Semicarbazid entstehen Arylazocarbonamide, z. B. $CH_3.C_6H_4.N:N.CO.NH_2$ (B., *B.* **35**, 1424).

1. 4-Methylchinol, Toluchinol [1-Methylcyclohexadiën(2,5)-ol(1)-on(4)]

$C_7H_8O_2 = CO<\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$.

2,3,5,6-Tetrachlor-4-Methylchinol $C_7H_4O_2Cl_4 = CO<\begin{matrix}CCl:CCl\\CCl:CCl\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von Tetrachlor-p-Kresol mit Salpetersäure (ZINCKE, *B.* **28**, 3122). — Löslich in Alkalien. Bei der Reduction wird Tetrachlor-p-Kresol zurückgebildet. Tauscht leicht ein Chloratom gegen OH oder $NH.C_6H_5$ aus.

2,6-Dibrom-4-Methylchinol $C_7H_6O_2Br_2 = CO<\begin{matrix}CBr:CH\\CBr:CH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$. *B.* Aus seinem Nitrit(?) (vgl. unten) und Eisessig bei 40—50° oder beim Liegen oder Erwärmen desselben an der Luft (AUWERS, *B.* **35**, 459). Durch Einwirkung von Stickoxyden auf 3,5-Dibrom-p-Kresol (Spl. Bd. II, S. 435), in Eisessig unter Kühlung (A.). — Diamantglänzende, monokline Prismen und Tafeln aus Benzol. Schmelzp.: 134,5°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. Ziemlich leicht löslich in verdünnter Natronlauge unter Verlust eines Atomes Brom. Durch Reduction mit Zinkstaub entsteht Dibrom-p-Kresol. HBr — ebenso PBr_5 — erzeugt Tribrom-p-Kresol.

Acetylderivat $C_9H_8O_3Br_2 = C_7H_5O_2Br_2(CO.CH_3)$. Rhombenförmige Krystalle. Schmelzp.: 116—117° (A., *B.* **35**, 463).

Benzoylderivat $C_{14}H_{10}O_3Br_2 = C_7H_5O_2Br_2(CO.C_6H_5)$. Körnige Krystalle aus Amylalkohol. Schmelzp.: 204°. Löslich in Eisessig und Alkohol (A., *B.* **35**, 463).

2,6-Dibrom-4-Methylchinolnitrit [oder **3,5-Dibrom-1-Nitro-1-Methylcyclohexadiën(2,5)-on(4)**] $C_7H_5O_3NBr_2 = CO<\begin{matrix}CBr:CH\\CBr:CH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\O.NO\text{ (bezw. }NO_2)\end{matrix}$. *B.* Aus 3,5-Dibrom-p-Kresol (Spl. Bd. II, S. 435) und Salpetersäure (D: 1,4) neben dem entsprechenden Chinol (s. o.) (A., *B.* **35**, 457). — Rein weiss in frisch dargestelltem Zustande. Schmelzp.: 62—65° (unter Zersetzung). An der Luft sehr zersetzlich. Lässt sich in kleinen Mengen aus Benzol krystallisiren. Liefert bei der Zersetzung mit Eisessig das 2,6-Dibrom-4-Methylchinol. Beim Liegen unter Wasser, durch Alkali (u. s. w.) entsteht 5-Brom-3-Nitrokresol(4) (Spl. Bd. II, S. 436).

2,3,6-Tribrom-4-Methylchinol $C_7H_5O_2Br_3 = CO<\begin{matrix}CBr:CH\\CBr:CBr\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$. *B.* Bei 24-stdg. Einwirkung von Salpetersäure (D: 1,4) auf Tribrom-p-Kresol in Eisessiglösung (ZINCKE, *B.* **34**, 256; *J. pr.* [2] **61**, 566). — Tafeln aus Eisessig. Schmelzp.: 128°. In Soda unlöslich, in Natronlauge mit gelber Farbe löslich. — Die Acetylverbindung schmilzt bei 127—128°.

Tetrabrom-4-Methylchinol $C_7H_4O_2Br_4 = CO:C_4Br_4:C(OH).CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2,3,5,6-Tetrabromkresol(4) (Spl. Bd. II, S. 436) mit Salpetersäure; intermediär ent-

steht eine Nitroketoverbindung (Z., *B.* **34**, 255). — Gelbliche Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 205°. Löslich in verdünntem Aetzalkali. — Das Acetylderivat schmilzt bei 175—176°.

2,3,4¹,5,6-Pentabrom-4-Methylchinol $C_7H_3O_2Br_5$ = $CO:C_4Br_4:C(OH).CH_2Br$. *B.* Tetrabrom-p-Kresolpseudobromid wird mit Salpetersäure (D: 1,4) so lange gekocht, als noch Stickoxyde entweichen (Z., WIEDERHOLD, *A.* **320**, 218). — Säulenförmige Krystalle aus Benzol; kleine Rhomboëder aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp.: 195°. Löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin. Wird durch Reductionsmittel in 2,3,5,6-Tetrabromkresol(4) (Spl. Bd. II, S. 436) übergeführt.

Verbindung $C_7H_2O_2Br_4 = CO<{CBr:CBr \atop CBr:CBr}>C<{O \atop CH_2}$? *B.* Durch Einwirkung von Alkali auf 2,3,4¹,5,6-Pentabrom-4-Methylchinol (s. o.) (Z., W., *A.* **320**, 219). — Nadeln aus Aceton; Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 197—198° (unter Zersetzung). Löslich in Eisessig, leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Alkohol und Aether.

Acetylderivat des 2,3,4¹,5,6-Pentabrom-4-Methylchinols $C_9H_5O_3Br_5 = CO:C_4Br_4:C(O.CO.CH_3).CH_2Br$. Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 175—176°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Alkohol. Durch Reductionsmittel entsteht 2,3,5,6-Tetrabromkresol(4) (Spl. Bd. II, S. 436) (Z., W., *A.* **320**, 219).

2,3,5,6-Tetrachlor-4¹-Brom-4-Methylchinol $C_7H_3O_2Cl_4Br = CO:CCl_4:C(OH).CH_2Br$. *B.* Durch Erhitzen von Tetrachlor-p-Kresolpseudobromid mit Salpetersäure (D: 1,4), neben Chloranil (S. 258) (Z., W., *A.* **320**, 194). — Farblose Nadeln (aus Chloroform + Benzin). Schmelzp.: 163—164° (ohne Zersetzung). Löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin. Wird durch Reductionsmittel in Tetrachlor-p-Kresol übergeführt. Alkali erzeugt die Verbindung $C_7H_2O_2Cl_4$ (s. u.). Giebt mit Essigsäureanhydrid, besser mit Acetylchlorid das Acetylderivat (s. u.).

Verbindung $C_7H_2O_2Cl_4 = CO<{CCl:CCl \atop CCl:CCl}>C<{O \atop CH_2}$ (?). *B.* Durch Einwirkung von Alkali auf 2,3,5,6-Tetrachlor-4¹-Brom-4-Methylchinol (s. o.) (Z., W., *A.* **320**, 196). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 165—166°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, leicht löslich in Aceton, schwer in Benzin. Durch Acetylbromid (Hptw. Bd. I, S. 460) entsteht 1-Acetoxymethyl-2,3,5,6-Tetrachlor-1-Bromcyclohexadiën(2,5)-on(4).

Acetylderivat des 2,3,5,6-Tetrachlor-4¹-Brom-4-Methylchinols $C_9H_5O_3Cl_4Br = CO:CCl_4:C(O.CO.CH_3).CH_2Br$. Farblose Blättchen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 143—144°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol (Z., W., *A.* **320**, 196).

2,3,5,6-Tetrachlor-4-Oxymethylchinolnitrit [oder **2,3,5,6-Tetrachlor-1-Nitro-1-Oxymethylcyclohexadiën(2,5)-on(4)**] $C_7H_3O_4NCl_4 = CO:C_4Cl_4:C(CH_2.OH).O.NO$ (bezw. NO_2). *B.* Tetrachlor-p-Oxybenzylalkohol wird in Eisessig gelöst, in der Kälte überschüssige Salpetersäure (D: 1,4) zugefügt und nach kurzer Zeit mit Wasser gefällt (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **320**, 189). — Weisses Pulver, das sehr leicht zersetzlich und deshalb nicht umkrystallisirbar ist. Zersetzungstemperatur: ca. 140°. Geht beim Erhitzen mit HNO_3 in Chloranil (S. 258) über.

Methyläther $C_8H_5O_4NCl_4 = CO:CCl_4:C(CH_2.O.CH_3).O.NO$ (bezw. NO_2). *B.* Man löst Tetrachlor-p-oxybenzyl-Methyläther in kaltem Eisessig und setzt Salpetersäure (D: 1,4) in geringem Ueberschuss hinzu (Z., W., *A.* **320**, 192). — Gelblichweisser, krystallinischer Niederschlag. Sehr zersetzlich und nicht umkrystallisirbar. Schmilzt bei 100—140° unter Rothfärbung und Entweichen von Stickoxyden.

2. Chinole $C_8H_{10}O_2$.

1) ***4-Aethylchinol*** $CO<{CH:CH \atop CH:CH}>C<{C_2H_5 \atop OH}$. **2,3,6-Tribrom-4-Aethylchinol** $C_8H_7O_2Br_3 = CO<{CBr:CH \atop CBr:CBr}>C<{C_2H_5 \atop OH}$. *B.* Bei 24-stdg. Einwirkung von Salpetersäure (D: 1,4) auf Tribrom-p-Aethylphenol in Eisessiglösung (ZINCKE, *B.* **34**, 256). — Nadeln. Schmelzp.: 105°. Löslich in Alkalien.

Tetrabrom-4-Aethylchinol $C_8H_6O_2Br_4 = CO:C_4Br_4:C(OH)(C_2H_5)$. *B.* Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tetrabrom-Aethylphenol (Z., *B.* **34**, 255). — Nadeln aus Benzin-Benzol. Schmelzp.: 140°. Das Natriumsalz ist schwer löslich in kaltem Wasser. Durch Reduction mit Zn + HBr entsteht Tetrabrom-Aethylphenol. Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure entsteht Tribrom-Aethylchinon (S. 269). — Das Acetylderivat schmilzt bei 124°.

2) ***2,4-Dimethylchinol*** $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CH}{CH-\ \ CH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{OH}$. *B.* Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf 2,4-Dimethylphenylhydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur, neben anderen Verbindungen (BAMBERGER, BRADY, *B.* **33**, 3648). — Rhombische (GRUBENMANN) Prismen. Schmelzp.: 73—73,5° (corr.). Löslich in Benzol, Alkohol, Aceton und Aether, leicht löslich in kochendem Wasser und heissem Ligroïn, ziemlich schwer in kaltem Wasser und kaltem Ligroïn. In Aetzlaugen reichlicher als in Wasser löslich und durch Säuren daraus fällbar. Mit Wasserdampf langsam flüchtig. Wird durch Säuren, durch Alkalien und durch Belichtung in p-Xylohydrochinon umgelagert. Oxydationsmittel erzeugen p-Xylochinon (Hptw. Bd. III, S. 363), Reductionsmittel a-m-Xylenol. Entfärbt sofort sodahaltige $KMnO_4$-Lösung.

Hydrat $C_8H_{10}O_2 + H_2O$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 53—54°. Leicht löslich in heissem Wasser. Geht über Schwefelsäure im Vacuum in Dimethylchinol über (B., B.).

Benzoylderivat des 2,4-Dimethylchinols $C_{15}H_{14}O_3 = CO:C_4H_3(CH_3):C(O.CO.C_6H_5).CH_3$. Prismen. Schmelzp.: 72,5—73,5° (B., B., *B.* **33**, 3655).

3,5,6-Tribrom-2,4-Dimethylchinol $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CBr}{CBr\ \ \ \ CBr}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{OH}$ *s. „Oxyderivat" $C_8H_7O_2Br_3$, Spl. Bd. II, S. 445.*

$2^1,3,4^1,5,6$-Pentabrom-2,4-Dimethylchinol $C_8H_5O_2Br_5 = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2Br):CBr}{CBr\ \ \ \ CBr}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2Br}{OH}$. *B.* Pentabrom-1,3-Xylenol(4) wird mit 3—4 Thln. Salpetersäure (D: 1,4) so lange gekocht, als noch rothe Dämpfe entweichen (ZINCKE, TRIPP, *A.* **320**, 229). — Farblose, scheinbar monokline Prismen. Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, sehr wenig in Benzin.

Verbindung $C_8H_4O_2Br_4 = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2Br):CBr}{CBr\ \ \ \ CBr}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{O}$ (?). *B.* Durch Einwirkung von verdünntem Alkali auf Pentabrom-2,4-Dimethylchinol (s. o.) (Z., TR., *A.* **320**, 230). — Nadeln (aus Eisessig). Leicht löslich in Aceton, schwer in Benzin und Aether, löslich in Eisessig und Benzol.

Acetylderivat des $2^1,3,4^1,5,6$-Pentabrom-2,4-Dimethylchinols $C_{10}H_7O_3Br_5 = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2Br):CBr}{CBr\ \ \ \ CBr}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2Br}{O.CO.CH_3}$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 158°. Löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin (Z., TR., *A.* **320**, 229).

3) ***3,4-Dimethylchinol*** $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{CH-\ \ CH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{OH}$. **Bromderivate** *s. „Oxykörper" $C_8H_7O_2Br_3$ und $C_8H_5O_2Br_5$, Spl. Bd. II, S. 442, Z. 12 u. 26 v. o.*

3. Chinole $C_9H_{12}O_2$.

1) ***2,4,5-Trimethylchinol*** $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CH}{CH:C(CH_3)}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{OH}$. **Bromderivate** *s. „Oxykörper" $C_9H_{10}O_2Br_2$ und $C_9H_9O_2Br_3$, Spl. Bd. II, S. 453, sowie „Oxyd" $C_9H_8O_2Br_2$, Spl. Bd. II, S. 454.*

Der **Salpetrigsäureester des 3,6-Dibrom-2,4,5-Trimethylchinols** $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CBr}{CBr:C(CH_3)}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{O.NO}$ *liegt wahrscheinlich in dem „alkaliunlöslichen Dibromnitropseudocumenol", Spl. Bd. II, S. 453, vor* (vgl. AUWERS, *B.* **35**, 456).

2) ***2,4,6-Trimethylchinol, Mesitylchinol*** $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CH}{C(CH_3):CH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{OH}$. *B.* Durch Einwirkung von Wasser oder verdünnter Schwefelsäure auf Mesitylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 318) (BAMBERGER, RISING, *B.* **33**, 3636). — Weisse Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 45,5—46°. Leicht löslich in heissem Wasser und organischen Mitteln ausser Petroleumäther. In Alkalilaugen leichter löslich als in Wasser. In conc. Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. Mit Wasserdämpfen langsam flüchtig. Wird sowohl durch Alkalien wie durch Säuren zu Cumohydrochinon (Spl. Bd. II, S. 586) umgelagert. Reductionsmittel erzeugen Mesitol (Spl. Bd. II, S. 456).

Benzoylderivat $C_{16}H_{16}O_3 = CO:C_4H_2(CH_3)_2:C(O.CO.C_6H_5).CH_3$. Prismen. Schmelzpunkt: 128,5°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Ligroïn (B., R., *B.* **33**, 3640).

Bromderivate des Mesitylchinols *s. „Oxykörper" $C_9H_{10}O_2Br_2$ und $C_9H_9O_2Br_3$, Spl. Bd. II, S. 457.*

X. *Chinone (*S. 326—464*).

Zur *Theorie* der Chinone siehe: THIELE, *A.* **306**, 132.

{*Anilinoderivate von Chinonen* entstehen . . . . p-Aminodimethylanilin und Phenolen (BAYRAC, *Bl.* [3] **11**, 1129;} *A. ch.* [7] **10**, 18).

Das gewöhnliche Chinon addirt 2 und 4 At. Halogen zu *Dihalogeniden* bezw. *Tetrahalogeniden* (NEF, *J. pr.* [2] **42**, 182; CLARK, *Am.* **14**, 553). Monosubstituirte Chinone addiren nur 2 At. Halogen; polysubstituirte Chinone addiren Halogen nicht mehr (vgl. CL.; PERATONER, GENCO, *G.* **24** II, 386; OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27** II, 572).

Bei der Einwirkung von Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843) auf Chinone in ätherischer Lösung fallen leicht veränderliche Additionsproducte aus, die sich beim Aufbewahren unter Aether oder Aufnehmen in verdünnter Natronlauge in Pyrazolderivate verwandeln (v. PECHMANN, SEEL, *B.* **32**, 2292). Alkoholische Lösungen von Chinonen werden durch Natriummalonester intensiv gefärbt, unter Bildung meist sehr unbeständiger Malonesterderivate (LIEBERMANN, *B.* **31**, 2903). p-Chinone und p-chinonartige Körper vereinigen sich mit Benzhydrolen beim Erwärmen in Alkohol- oder Eisessig-Lösung unter Wasseraustritt zu meist gelben, krystallisirten Verbindungen, wie $C_6H_2O_2[CH(C_6H_5)_2]_2$ (MÖHLAU, *B.* **31**, 2351; M., KLOPFER, *B.* **32**, 2146). Beim Einwirkenlassen gleicher Moleküle eines Chinons und eines Phenols auf einander bei höherer Temperatur und bei Gegenwart eines Condensationsmittels oder auch ohne ein solches entstehen farblose Oxyhydrochinonäther, z. B. $C_{10}H_6O_2 + C_6H_3(OH)_3 = C_{10}H_5(OH)_2.O.C_6H_3(OH)_2$; dieselben lösen sich leicht in Alkalien und werden durch den Sauerstoff der Luft in gefärbte Oxydationsproducte übergeführt (BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 1464, 2563; D.R.P. 96565; *C.* **1898** II, 156).

Die Einwirkung von N_2O_4 auf *Chinondioxime* verläuft, ebenso wie die Einwirkung von N_2O_3, in der Weise, dass die Oxime unter intermediärer Bildung von Peroxyden und Diazoverbindungen in die entsprechenden p-Dinitrokohlenwasserstoffe übergeführt werden (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **30** I, 526).

Condensation von Chinonen mit Aminoguanidin und Semicarbazid: THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 311.

Thermochemische Untersuchungen über Chinone: VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 470.

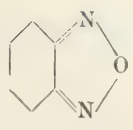
Quantitative Bestimmung von Chinonen: Man giebt ein Gemenge von HCl mit einer Lösung von KJ zu einer Chinonlösung und titrirt das nach der Gleichung: $C_6H_4O_2 + 2HCl + 2KJ = C_6H_6O_2 + 2KCl + J_2$ in Freiheit gesetzte Jod mit Hyposulfitlösung (VALEUR, *C. r.* **129**, 552; *Bl.* [3] **23**, 58).

B. *Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$ (*S. 327—369*).

I. *Chinone $C_6H_4O_2$ (*S. 327—356*).

1) ***o-Benzochinon*** $\begin{matrix} CH:CH.CO \\ \cdot \quad\quad \cdot \\ CH:CH.CO \end{matrix}$ (*S. 327*). *B.* Durch Einwirkung von Jod auf das in Chloroform suspendirte Bleisalz des Brenzkatechins (Spl. Bd. II, S. 545) entsteht eine rothe Lösung, welche das o-Benzochinon enthält (JACKSON, KOCH, *Am.* **26**, 21). Man erhält aus der Lösung durch Einwirkung von Schwefelammon oder SO_2 Brenzkatechin, von HCl Chlorbrenzkatechin (Spl. Bd. II, S. 555), durch Einwirkung von Brom Tetrabrombrenzkatechin (Spl. Bd. II, S. 557), von Benzolsulfinsäure (Spl. Bd. II, S. 66) ein Dioxydiphenylsulfon vom Schmelzp.: 153°, von Anilin das Dianilidobenzochinonanil. Die rothe Lösung verändert sich beim Stehen rasch unter Abscheidung einer schwarzen Verbindung $C_{12}H_8O_5$ (Dioxyphenyloxybenzochinon, s. Spl. zu Bd. III, S. 398).

Dioxim $C_6H_6O_2N_2 = \begin{matrix} CH:CH.C:N.OH \\ \cdot \quad\quad\quad \cdot \\ CH:CH.C:N.OH \end{matrix}$. *B.* Aus o-Dinitrosobenzol (Spl. Bd. II, S. 45) und Hydroxylamin in alkoholischer Lösung (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 39). — Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 142° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Benzol und Wasser. Die Lösung in Alkalien ist blutroth. Giebt mit o-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 553) o-Diaminophenazin (Hptw. Bd. IV, S. 1281). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Phenylenfurazan (S. 255).

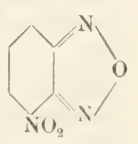


Anhydrid des Dioxims, Phenylenfurazan $C_6H_4ON_2$ = *B.* o-Benzochinondioxim (S. 254) wird in Natronlauge gelöst und mit Wasserdampf destillirt (Z., SCH., *A.* **307**, 41). — Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 55°. Leicht löslich in den meisten Solventien. Leicht flüchtig.

***Tetrachlor-o-Chinon** $C_6O_2Cl_4$ (*S. 327*). *B.* Durch Oxydation des Tetrachlorguajakols oder Tetrachlorveratrols (Spl. Bd. II, S. 556) mit HNO_3 (COUSIN, *C. r.* **129**, 967). — Verbindet sich leicht mit Benzol zu einer molekularen Verbindung $C_6Cl_4O_2 + 3C_6H_6$ (rothe Prismen).

***Tetrabrom-o-Chinon** $C_6O_2Br_4$ (*S. 327*). *B.* Durch Oxydation des Tetrabromguajakols oder Tetrabromveratrols (Spl. Bd. II, S. 557) mit HNO_3 (COUSIN, *C. r.* **129**, 967). — Durch heissen Eisessig entsteht eine Verbindung $C_{14}H_2O_5Br_8$ (?) (s. u.). Tetrabrombrenzkatechin und Tribromresorcin wirken unter Bildung von Aethern des Dibromdioxy-o-Chinon (s. u.) ein (JACKSON, KOCH, *Am.* **26**, 17).

Verbindung $C_{14}H_2O_5Br_8$ (?) oder $C_{14}O_5Br_8$ (?). *B.* Durch wiederholtes Eindampfen von Tetrabrom-o-Chinon (s. o.) mit Eisessig auf dem Wasserbade (J., K., *Am.* **26**, 42). — Rhombische, weisse Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 230°. Leicht löslich in Aether und Benzol. schwer in Eisessig. Ist ausserordentlich beständig gegen Säuren, Alkalien u. s. w.



o-Nitrophenylenfurazan $C_6H_3O_3N_3$ = *B.* Phenylenfurazan (s. o.) wird in conc. Schwefelsäure gelöst und mit Salpetersäure (D: 1,52) versetzt (DROST, *A.* **307**, 69). — Blassgelbe Krystalle aus Salpetersäure. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in den meisten Solventien, ausser Wasser. Durch Reduction entsteht 1,2,3-Triaminobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1121).

Dibromdioxy-o-Chinon $C_6H_2O_4Br_2 = C_6Br_2O_2(OH)_2$. **Tetrabrombrenzkatechinäther** $C_{12}O_4Br_6 = C_6Br_2O_2{<}{}^{O}_{O}{>}C_6Br_4$. *B.* Man erwärmt 11 g Tetrabrom-o-Chinon (s. o.) und 10 g Tetrabrombrenzkatechin (Spl. Bd. II, S. 557) mit 470 ccm Eisessig auf dem Wasserbade und versetzt dann mit 180 ccm Wasser (JACKSON, KOCH, *Am.* **26**, 35). — Zinnoberrothe Prismen (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht. Unlöslich in allen Lösungsmitteln, ausser in warmem Nitrobenzol. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht neben etwas Brenzkatechin (Spl. Bd. II, S. 545) die Verbindung $C_{12}H_2O_4Br_6$ (?) (s. u.).

Verbindung $C_{12}H_2O_4Br_6$ (?) = $C_6Br_4{:}O_2{:}C_6Br_2(OH)_2$ (?) (**Tetrabrombrenzkatechinäther eines Dibromtetraoxybenzols?**). *B.* Durch Reduction mittels Natriumamalgam aus dem Tetrabrombrenzkatechinäther des Dibromdioxy-o-Chinons (J., K., *Am.* **26**, 38). — Chokoladebraune Nädelchen. Schmilzt nicht unterhalb 300°. Unlöslich in allen Lösungsmitteln ausser warmem Nitrobenzol, auch in Alkalien unlöslich. Wird durch rauchende Salpetersäure wieder in den Chinonäther $C_{12}O_4Br_6$ zurückverwandelt.

Bistribrom-m-Oxyphenyläther (?) $C_{18}H_4O_6Br_8 = C_6Br_2O_2[O.C_6HBr_3(OH)]_2$ (?). *B.* 8,4 g Tetrabrom-o-Chinon (s. o.) und 7 g Tribromresorcin (Spl. Bd. II, S. 567) löst man in 600 ccm Eisessig, verdünnt mit 400 ccm Wasser und lässt 24 Stunden stehen (J., K., *Am.* **26**, 41). — Citronengelbe Prismen (aus Benzol). Löslich in Aether, warmem Alkohol und Benzol, unlöslich in Natronlauge.

2) ****p-Benzochinon, gewöhnliches Chinon*** $CO{<}{}^{CH:CH}_{CH:CH}{>}CO$ (*S. 327—356*). *B.* Bei der Gährung des frischen Grases (EMMERLING, *B.* **30**, 1870). Durch Oxydation von Betit $C_6H_{12}O_4$ mit Braunstein und Schwefelsäure (v. LIPPMANN, *B.* **34**, 1162). Durch Einwirkung von Jod auf das Bleisalz des Hydrochinons (Spl. Bd. II, S. 571) (LORING, JACKSON, KOCH, *B.* **31**, 1458; *Am.* **26**, 20). Man elektrolysirt in wässeriger Schwefelsäure suspendirtes Benzol im Anodenraume unter Verwendung von Bleianoden (KEMPF, D.R.P. 117251; *C.* **1901** I, 348). Durch elektrolytische Oxydation von Anilin oder Hydrochinon bei Gegenwart eines Mangansalzes (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 117129; *C.* **1901** I, 285). Bei der {Bildung von Chinon aus Anilin} sind als Zwischenproducte Phenylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 241) und p-Aminophenol (Spl. Bd. II, S. 397) anzunehmen (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **31**, 1524). — Molekulare Verbrennungswärme: 658,4 Cal. (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 475; vgl. *C. r.* **125**, 872). Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 677. Benzochinon **oxydirt** Hydrothymochinon, Trichlor- und Tetrachlor-Hydrochinon, Hydrophenanthrenchinon zu den entsprechenden Chinonen (V., *A. ch.* [7] **21**, 552). Oxydirt ferner im Lichte Aethylalkohol, Isopropylalkohol und Ameisensäure, indem es selbst in Hydrochinon übergeht; Glycerin, Erythrit, Mannit, Dulcit, Glykose unter Uebergang in Chinhydron (S. 261) (CIAMICIAN,

Silber, *R. A. L.* [5] **10** I, 93). Auch die Lösung des Chinons in gewöhnlichem (nicht absolutem) Aether liefert bei Belichtung zunächst Chinhydron, dann Hydrochinon. Benzochinon wird von Aethylmercaptan zu Hydrochinon reducirt (Tarbouriech, *Bl.* [3] **25**, 313). Es bläut Guajakharzlösung und angesäuerte Jodkaliumstärkelösung (vgl. Schaer, *Z. B.* **37**, 326). Salpetersäure (D: 1,4) oxydirt zu Oxalsäure und Kohlensäure; *Pikrinsäure entsteht dabei nicht*, vielleicht aber Dinitrophenole (Sertini, *G.* **32** I, 322). Mit Salpetrigsäure-Gas liefert Chinon in ätherischer Lösung Nitranilsäure-Chinon (S. 264) (J. Schmidt, *B.* **33**, 3246). {Von freiem Hydroxylamin wird Chinon zu Hydrochinon reducirt}; dabei entwickelt sich ein Gas, welches aus viel Stickoxydul mit wenig Stickstoff zu bestehen scheint (V., *A. ch.* [7] **21**, 531). Mit primären Alkoholen reagirt Chinon in Gegenwart von $ZnCl_2$ unter Bildung von 2,5-Dialkoxychinonen und Hydrochinon (Knoevenagel, Bückel, *B.* **34**, 3993). Chinon bildet mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von conc. Schwefelsäure Oxyhydrochinontriacetat (Th., *B.* **31**, 1247). Es vereinigt sich im Sonnenlicht mit Acetaldehyd zu Acetohydrochinon (Klinger, Kolvenbach, *B.* **31**, 1214). Aus ätherischen Chinonlösungen fällt Diazomethan einen weissen, bald gelblich werdenden Niederschlag, der an der Luft braunroth wird, nach dem Trocknen meist verpufft und beim Aufbewahren unter Aether oder Aufnehmen in verdünnter Natronlauge in 1,4-Diketobenzobisdihydropyrazol übergeht (v. Pechmann, Seel, *B.* **32**, 2295). Beim Erhitzen von Chinon mit o-Nitranilin und Essigsäure entsteht *Dinitrodianilinochinon* $O_2C_6H_2(NH.C_6H_4.NO_2)_2$ (Schmelzp.: 305°), das von alkoholischer $(NH_4)_2S$-Lösung zu dunkelgrünem *Istarin* $C_{18}H_{20}O_2N_4$ reducirt wird (Leicester, *C.* **1897** I, 62). Bei der Einwirkung auf Benzoylphenylhydrazin entsteht das Benzoylphenylhydrazon des Chinons, bei der Einwirkung auf Benzylphenylhydrazin das Diphenyldibenzyltetrazon (Mac Pherson, *Am.* **22**, 366, 377). Nascirende Blausäure reagirt auf Chinon unter Bildung von 2,3-Dicyan-1,4-Hydrochinon und Hydrochinon (Thiele, Meisenheimer, *B.* **33**, 675; Bayer & Co. D.R.P. 117005; *C.* **1901** I, 236). In essigsaurer Lösung lässt sich Chinon unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure mit Resorcin zu 1,4,3′-Trioxydiphenyläther, mit α-Naphtol zu einem Dioxyphenyl-Naphtyläther condensiren (Blumenfeld, Friedländer, *B.* **30**, 2568). Mit Diphenylcarbinol entsteht in Eisessigschwefelsäurelösung Benzochinonbisdiphenylmethan (Möhlau, Klopfer, *B.* **32**, 2147). Beim Kochen von Chinon mit Aminooxycarbonsäuren der Benzol-, Toluol- oder Naphtalin-Reihe in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler entstehen beizenfärbende Chinonimidfarbstoffe (v. Heyden, D.R.P. 119863; *C.* **1901** I, 1028). Verwendung zur Darstellung schwarzer Schwefelfarbstoffe durch Verschmelzen mit S, NH_4Cl und NaOH: Vidal, D.R.P. 84632; *Frdl.* **IV**, 1048.

S. 328, Z. 20 v. u. statt: „die Verbindung $C_{27}H_{19}O_7N_3$“ lies: „Chinonaminobenzoësäure“.

***Chinonchlorimid** $C_6H_4ONCl = O:C_6H_4:NCl$ bezw. $C_6H_4<^{NCl}_{O}$ (*S. 330*). *B.* Bei der Oxydation von Anilin mit unterchloriger Säure, neben vielen anderen Producten (Bamberger, Tschirner, *B.* **31**, 1523). — Beim Erhitzen mit Mineralsäuren entsteht ein substantiver brauner Farbstoff (The Clayton Aniline Co., D.R.P. 106036; *C.* **1900** I, 701). Verwendung für Schwefelfarbstoffe: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 124872; *C.* **1901** II, 962).

***Chinondichlordiimid** $C_6H_4N_2Cl_2 = ClN:C_6H_4:NCl$ bezw. $C_6H_4<^{NCl}_{NCl}$ (*S. 330*). *B.* {..... Krause, *B.* **12**, 47}; Schaposchnikow, *Ж.* **29**, 555). — Mit Aethyl-β-Naphtylamin und HCl + Alkohol entsteht Aethyl-Isorosindulinhydrochlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1201, Z. 1 v. o.). Beim Erhitzen mit Natriumhyposulfitlösung und Schwefelsäure entsteht ein schwarzer Baumwollfarbstoff (A.-G. f. A., D.R.P. 127834; *C.* **1902** I, 386).

Monoureïd des Chinons $C_7H_6O_2N_2 = CO<^{CH:CH}_{CH:CH}>C<^{NH}_{NH}>CO$. *B.* Aequimolekulare Mengen Chinon und Harnstoff kocht man in Eisessiglösung, oder man erhitzt Chinon mit überschüssigem Harnstoff 8—10 Stunden im Rohre auf 140—150° (Grimaldi, *G.* **27** I, 240). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig), die bei 320° noch nicht schmelzen.

N-Dinitroderivat $C_7H_4O_6N_4 = O:C_6H_4<^{N(NO_2)}_{N(NO_2)}>CO$? *B.* Aus dem Ureïd (s. o.) durch Erwärmen mit Salpetersäure (G., *G.* **27** I, 242). — Gelbe, krystallinische Substanz.

Phenylchinondiimid $NH:C_6H_4:N.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 838 u. Spl. dazu.*

Chinon-Bisphenylimid $C_6H_5.N:C_6H_4:N.C_6H_5$ *s.* **Diphenylazophenylen**, *Hptw. Bd. II, S. 337.*

Chinonmonosemicarbazon $C_7H_7O_2N_3 = NH_2.CO.NH.N:C_6H_4:O$. *B.* Neben dem Disemicarbazon (s. u.) beim Behandeln von Chinon mit der berechneten Menge Semicarb-

azid; kann durch Lösen in Aceton und Fällen mit Ligroïn von dem Disemicarbazon befreit werden (Thiele, Barlow, *A.* **302**, 329). — Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, sowie in Alkalien. Giebt beim Kochen mit Alkali Phenol.

Chinondisemicarbazon $C_8H_{10}O_2N_6 = NH_2.CO.NH.N:C_6H_4:N.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus Chinon und 2 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid (Th., B., *A.* **302**, 329). — Rothes, krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, löslich in Alkalien. Schmelzp.: 243°. Giebt beim Kochen mit Alkalien Phenylhydrazin.

Chinonaminoguanidin $C_7H_8ON_4 = NH_2.C(:NH).NH.N:C_6H_4:O$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1223.*

Chinonbisaminoguanidin $C_8H_{12}N_8 = NH_2.C(:NH).NH.N:C_6H_4:N.NH.C(:NH).NH_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1223.*

Chinonmonoxim $C_6H_5O_2N = O:C_6H_4.N.OH$ bezw. $HO.C_6H_4.NO$ *nebst gewissen Derivaten s. Hptw. Bd. II, S. 677—678 u. Spl. Bd. II, S. 375—376.*

Oxim des Chinonureïds $C_7H_7O_2N_3 = OH.N:C_6H_4(NH)_2CO$. *B.* Aus dem Ureïd (S. 256) und Hydroxylamin in Eisessiglösung (Grimaldi, *G.* **27** I, 241).

Chinonoximsemicarbazon $C_7H_8O_2N_4 = NH_2.CO.NH.N:C_6H_4:N.OH$. *B.* Aus Chinonoxim (vgl. oben) und salzsaurem Semicarbazid in alkoholisch-wässeriger Lösung (Thiele, Barlow, *A.* **302**, 331). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig und Wasser). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Eisessig. Zersetzt sich bei etwa 238°.

***Chinondioxim** $C_6H_6O_2N_2 = C_6H_4(:N.OH)_2$ (*S. 331*). Hat eine äusserst kleine Leitfähigkeit; das Natriumsalz ist sehr stark hydrolysirt und zersetzt sich beim Stehen der wässerigen Lösung zu einem polymeren Anhydrid (s. u.) (Farmer, Hantzsch, *B.* **32**, 3107). Liefert mit äquimolekularer Menge N_2O_4 in ätherischer Lösung p-Dinitrobenzol unter starker Verharzung (Oliveri-Tortorici, *G.* **30** I, 532).

Polymeres Chinondioximanhydrid $\left(C_6H_4{<}{\overset{N}{\underset{N}{}}}{>}O\right)_x$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Dioxims (s. o.) beim Stehen in wässeriger Lösung (F., H., *B.* **32**, 3107). — Hellrothe, sehr beständige amorphe Substanz. Verpufft über 300°. In allen Mitteln unlöslich.

*Substitutionsproducte des Chinons (*S. 331—343*). ***Monochlorchinon, 2-Chlorchinon(1,4)** $C_6H_3O_2Cl = (1)OC{<}{\overset{CCl:CH}{\underset{CH:CH}{}}}{>}CO(4)$ (*S. 331—332*). Molekulare Verbrennungswärme: 618,2 Cal. bei const. Druck (Valeur, *A. ch.* [7] **21**, 487).

S. 332, Z. 23 v. o. muss die Formel lauten: $\begin{matrix} CCl.CO.CHCl \\ \vdots \qquad \vdots \\ CH.CO.CHCl \end{matrix}$.

***2-Chlorchinonchlorimid(4)** $C_6H_3ONCl_2 = O:C_6H_3Cl:NCl$ (*S. 332*). Beim Erhitzen mit Natriumhyposulfitlösung und Schwefelsäure entsteht ein schwarzer Baumwollfarbstoff (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 127834; *C.* **1902** I, 386).

2-Chlorchinondichlordiimid $C_6H_3N_2Cl_3 = ClN:C_6H_3Cl:NCl$. *B.* Aus o-Chlor-p-Phenylendiamin, conc. Salzsäure und Chlorkalk (Cohn, *C.* **1902** I, 752). — Schwach braungelb gefärbte Nadeln (aus verdünntem Alkohol) von unangenehmem, chinonartigem Geruch. Schmelzp.: 83—84°. Liefert mit Essigsäure und Resorcin einen dunkelvioletten Farbstoff.

***2-Chlorchinonoxim(4)** $C_6H_4O_2NCl = O:C_6H_3Cl:N.OH$ (*S. 332*). Reinigung durch Krystallisation der Acetylderivate und Verseifung: Kehrmann, Grah, *A.* **303**, 5.

Acetylderivat $C_8H_6O_3NCl = O:C_6H_3Cl:N.O.C_2H_3O$. *B.* Entsteht aus dem Oxim (s. o.) in zwei stereoisomeren Formen, die durch Krystallisation aus Benzol getrennt werden (K., G., *A.* **303**, 6).

Schwer lösliche Modification. Bernsteingelbe, vierseitige Prismen. Schmelzpunkt: 166—167°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Benzol. Stabil.

Leichter lösliche Modification. Bernsteingelbe Tafeln. Schmelzp.: 136—137°. Geht durch Umkrystallisiren theilweise in die stabilere Form über.

Beim Verseifen geben beide Acetylderivate dasselbe Oxim.

***Chlorchinondioxim** $C_6H_5O_2N_2Cl = C_6H_3Cl(:N.OH)_2$ (*S. 333*). *B.* Aus dem 2-Chlorchinonoxim(4) (s. o.) durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (K., G., *A.* **303**, 10). — Grauweisse Nädelchen.

Diacetylderivat $C_{10}H_9O_4N_2Cl = C_6H_3Cl(:N.O.C_2H_3O)_2$. Farblose Prismen (aus siedendem Benzol). Schmelzp.: 171—172°. Unlöslich in Wasser und kaltem Ligroïn, ziemlich löslich in Benzol, Toluol und Alkohol (K., G., *A.* **303**, 10).

***Dichlorchinone** $C_6H_2O_2Cl_2$ (*S. 333—334*). Die Dichlorchinone werden von Chlor in Chloroformlösung bei niederer Temperatur nicht angegriffen, bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Chloranil (s. u.) (Oliveri-Tortorici, *G.* **27** II, 584).

a) *2,3-Dichlorchinon (*S. 333*). *Darst.:* O.-T., *G.* **27** II, 584.

2,3- oder 2,6(?)-Dichlorchinon-Bisphenylimid $C_{18}H_{12}N_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(:N.C_6H_5)_2$ *B.* Aus dem Nitrosoderivat des 2,3- oder 2,6(?)-Dichlor-Diphenyl-p-phenylendiamins durch Kochen mit Alkohol (Bandrowski, Prokopeczko, *C.* **1902** I, 526). — Rothe Krystalle. Schmilzt gegen 220°. Giebt mit Anilin kein Dichlorazophenin.

b) *2,5-Dichlorchinon (*S. 333*). **Bisphenylimid** $C_{18}H_{12}N_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(:N.C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Nitrosoderivat des 2,5-Dichlor-Diphenyl-p-phenylendiamins durch Kochen mit Alkohol (B., P., *C.* **1902** I, 526). — Rothe Krystalle. Schmilzt gegen 220°. Durch Anilin entsteht Dichlorazophenin (S. 261).

***Monoxim** $C_6H_3O_2NCl_2 = C_6H_2Cl_2O:N.OH$ (*S. 333, Z. 28 v. u.*). *B.* Aus 2,5-Dichlorchinon (Hptw. Bd. III, S. 333) und salzsaurem Hydroxylamin (K., G., *A.* **303**, 13).— Hellgelbe Krystalle. Zersetzt sich zwischen 155° und 160°.

Acetylderivat $C_8H_5O_3NCl_2 = O:C_6H_2Cl_2:N.O.C_2H_3O$. Gelbe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 149° (K., G., *A.* **303**, 13).

c) *2,6-Dichlorchinon (*S. 333—334*). Molekulare Verbrennungswärme: 580,4 Cal. bei const. Druck (Valeur, *A. ch.* [7] **21**, 491).

***Trichlorchinon** $C_6HO_2Cl_3$ (*S. 334*). Molekulare Verbrennungswärme: 548,8 Cal. bei const. Druck (V., *A. ch.* [7] **21**, 496). Mit o-Aminobenzoësäure entsteht die Dichlorchinon-bis-o-aminobenzoësäure (S. 261). Mit o-Aminozimmtsäure erhält man in alkoholischer Lösung die Trichlorchinon-Aminozimmtsäure (S. 259) und Dichlorchinonbisaminozimmtsäure (S. 261), in Eisessiglösung aber Dichlorchinonbisaminozimmtsäure und die Verbindung $CO_2H.C_2H_2.C_6H_4.N:C_6Cl_2(O)(NH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H)_2$ (S. 261). Mit α-Benzoylphenylhydrazin entsteht α-Benzoylphenylhydrazino-Trichlorchinon (Mac Pherson, Fischer, *Am. Soc.* **22**, 141).

p-Chlorphenylimid des Trichlorchinons $C_{12}H_5ONCl_4 = ClC_6H_4.N:C_6HCl_3:O$. *B.* Durch Oxydation von Tetrachlor-p-Aminodiphenylamin (Jacobson, *C.* **1898** II, 36). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 153°. Wird durch Schwefelsäure in p-Chloranilin und Trichlorchinon (s. o.) gespalten.

***Tetrachlorchinon, Chloranil** $C_6O_2Cl_4$ (*S. 335—336*). Molekulare Verbrennungswärme: 519,0 Cal. bei const. Druck (Valeur, *A. ch.* [7] **21**, 499). Kann als Oxydationsmittel von Leukobasen zu Farbstoffen dienen (Höchster Farbw., D.R.P. 11412; *Frdl.* **I**, 64). Durch Einwirkung von Natriummethylat entsteht zunächst ein grünes Product von der Zusammensetzung $C_6Cl_4O_2.CH_3.ONa$ (Jackson, Torrey, *Am.* **20**, 427). Einwirkung von Sulfanilsäure: Imbert, Pagès, *Bl.* [3] **19**, 575). Giebt mit Aminooxycarbonsäuren der Benzol-, Toluol- oder Naphtalin-Reihe beizenfärbende Chinonimidfarbstoffe (v. Heyden, D.R.P. 119863; *C.* **1901** I, 1028). Einwirkung auf Pyridin- und Chinolin-Basen: Imbert, *C. r.* **133**, 162.

***Dibromchinon** $C_6H_2O_2Br_2$ (*S. 336—337*). b) *2,6-Dibromchinon (*S. 336—337*). *B.* Durch $1^1/_2$—2-stdg. Erwärmen der Eisessiglösung des Tribromphenolbroms (Hptw. Bd. II, S. 674) mit Bleiacetat auf 60—70° (Thiele, Eichwede, *B.* **33**, 673).

***2,6-Dibromchinonoxim, 2,6-Dibrom-4-Nitrosophenol** $C_6H_3O_2NBr_2 = O:C_6H_2Br_2:N.OH$ (*S. 336*). *B.* Aus p-Nitrosophenol und Kaliumhypobromit (Forster, Robertson, *Soc.* **79**, 687). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig) von dunkelbrauner Farbe, welche sich bei 160° schwärzen und zwischen 168° und 175° explodiren. Löslich in Sodalösung und conc. Schwefelsäure, schwer löslich in Wasser. Wird durch conc. Salpetersäure zu 2-Brom-4,6-Dinitrophenol, durch verdünnte Salpetersäure zu 2,6-Dibrom-4-Nitrophenol oxydirt. Zinn und Salzsäure reduciren zu 2,6-Dibrom-4-Aminophenol. — $K(C_6H_2O_2NBr_2) + H_2O$. Grüne Blättchen, welche sich im Wasser mit tiefbrauner Farbe lösen.

Acetylderivat $C_8H_5O_3NBr_2 = C_6H_2O_2(C_2H_3O)NBr_2$. Carminrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 122° unter Zersetzung (F., R.).

***Benzoylderivat** $C_{13}H_7O_3NBr_2 = C_6H_2O_2(C_7H_5O)NBr_2$ (*S. 336, Z. 2 v. u.*). Schmelzpunkt: 197°. Sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich in Aethylacetat (F., R.).

Oxynaphtylimid des 2,6-Dibromchinons $C_6H_2Br_2O:N.C_{10}H_6.OH$ *s. Oxynaphtodibromphenazon, Hptw. Bd. IV, S. 599, Z. 18 v. o.*

m-Carboxy-p-Oxyphenylimid des 2,6-Dibromchinons $O:C_6H_2Br_2:N.C_6H_3(OH).CO_2H$ *s. Oxycarbonsäuredibromdiphenazon, Hptw. Bd. IV, S. 599.*

***Tetrabromchinon, Bromanil** $C_6O_2Br_4$ (*S. 337—338*). *B.* Durch Erhitzen von Cumarin oder Cumarilsäure in wässeriger Suspension mit überschüssigem Brom, neben Oxalsäure und gebromter Salicylsäure (Simonis, Wenzel, *B.* **33**, 421). Aus Tribromphenol in Eisessig mittels eines grossen Ueberschusses von Brom (Auwers, Büttner, *A.* **302**,

133, 142). — Liefert beim Kochen mit 95%igem Alkohol und Natriumphenolat Dibromdiphenoxychinon (Hptw. Bd. III, S. 352, Z. 2 v. u.), bei gleicher Behandlung unter Anwendung von absolutem Alkohol Dibromdiäthoxychinon (S. 264) (BENTLEY, *Am.* **20**, 480). Einwirkung von Cyanamid: IMBERT, *C. r.* **126**, 529.

S. 338, Z. 16 v. o. statt: „260" lies: „160".

S. 338, Z. 23 v. u. statt: „$C_6Cl_2BrO_2$" lies: „$C_6Cl_2Br_2O_2$".

***Dijodchinon** $C_6H_2O_2J_2$ (S. *339*). b) *2,6-Derivat (*S. 339*). *B.* Durch Oxydation von 2,6-Dijod-p-Phenylendiamin mit Chromsäure in der Kälte (WILLGERODT, ARNOLD, *B.* **34**, 3351). — Schmelzp.: 178°.

2,3-Dinitrosochinondioxim $C_6H_4O_4N_4 = (HO.N:)_2C_6H_2\!<\!\overset{N.O}{\underset{N.O}{\vdots}}$. *B.* Durch Zutropfen von Salpetersäure (D: 1,40) zu mit Wasser angerührtem Dichinoyltetroxim (Spl. Bd. II, S. 568) (NIETZKI, GUSE, *B.* **32**, 506). — Dunkelgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 68°. Löst sich leicht in Alkalien und wird in dieser Lösung durch den Luftsauerstoff zu Tetranitrosobenzol (Spl. Bd. II, S. 45) oxydirt.

Die im Hptw. Bd. III, S. 339, Z. 16—21 v. o. als **Nitrochinon** *aufgeführte Verbindung ist* nach KEHRMANN, IDZKOWSKA, *B.* **32**, 1066, *2-Nitro-3 oder 6-m-Nitro-p-Oxyanilinochinon* (s. unten) *und daher hier zu streichen.*

2-[o-Nitro-p-toluido-]Chinon $O_2C_6H_3.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$ *s. Hptw. Bd. III, S. 340, Z. 30 v. u.*

2-o-Carboxyanilinochinon, Chinon-o-Aminobenzoësäure $C_{13}H_9O_4N = O_2C_6H_3.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Chinondi-o-aminobenzoësäure (Hptw. Bd. III, S. 343) aus Chinon und 2-Aminobenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 779) und findet sich in der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung der Chinondiaminobenzoësäure (VILLE, ASTRE, *Bl.* [3] **13**, 748; A., *Bl.* [3] **15**, 1025). — Schwarz. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, löslich in Essigester (Trennung von Chinondiaminobenzoësäure).

2-Acetaminochinon $C_8H_7O_3N = C_6H_3O_2.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von $Na_2Cr_2O_7$ + verdünnter Schwefelsäure auf 2,4- oder 3,4-Bisacetaminophenol (Spl. Bd. II, S. 413, 414) (KEHRMANN, BAHATRIAN, *B.* **31**, 2400; K., GAUHE, *B.* **31**, 2404). — Rothgelbe Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 142°. Leicht löslich.

Aminochinondianil $C_{18}H_{15}N_3 = C_6H_5.N:C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH{=\!=}CH}{CH:C(NH_2)}\!>\!C:N.C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation neutraler Anilinsalzlösungen mit Blei- oder Mangan-Superoxyd (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 1268). — Rothe Prismen aus Aceton. Schmelzp.: 167°. Leicht löslich in Benzol, Essigester, CS_2, Chloroform, Aceton und Aether, schwer in Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin oder $ZnCl_2$ Azophenin (S. 260). Bei der Reduction mit Schwefelammonium entsteht 1,4-Diphenyl-1,2,4-Triaminobenzol (Spl. zu Bd. IV, S. 1122).

5-Chlor-2-Acetaminochinon $C_8H_6O_3NCl = C_6H_2O_2Cl.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung schwefelsaurer Chromsäurelösung auf Chlor-Acetaminohydrochinon, welches durch kurze Einwirkung conc. Salzsäure auf Acetaminochinon (s. o.) in Eisessig entsteht (K., BA., *B.* **31**, 2402). — Goldgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 174—175°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Bei der Einwirkung von Anilin entsteht 5-Anilino-2-Acetaminochinon.

Trichlorchinon-o-Aminozimmtsäure $C_{15}H_8O_4NCl_3 = O_2C_6Cl_3.NH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Siehe Dichlorchinonbisaminozimmtsäure (S. 261) (A., STEVIGNON). — Schwarz. Amorph. Unlöslich in kaltem Wasser und Benzol, löslich in Alkohol, Aether und Essigester.

5-Brom-2-Acetaminochinon $C_8H_6O_3NBr = C_6H_2O_2Br.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung schwefelsaurer Chromsäurelösung auf Brom-Acetaminohydrochinon [aus Acetaminochinon (s. o.) und HBr in Eisessig] (K., B., *B.* **31**, 2402). — Goldgelbe Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 183—185°. Fast unlöslich in Wasser. Giebt mit Anilin in alkoholischer Lösung 2-Acetamino-5-Anilinochinon (S. 260).

2-Nitro-3 oder 6-m-Nitro-p-oxyanilinochinon $C_{12}H_7O_7N_3$ = [Strukturformeln: Chinonring (O, NO_2, ·NH·, O) mit Phenylring (NO_2, OH) oder Chinonring (O, O_2N, ·NH·, O) mit Phenylring (NO_2, OH)]. *B.* Durch Oxydation von 2-Nitro-4-Aminophenol (Spl. Bd. II, S. 420) mit Chromsäuregemisch (FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1387; K., IDZKOWSKA, *B.* **32**, 1067). — Goldgelbe Kryställchen (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 206°. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Aether und Benzol, leicht in Alkohol. Löslich in Alkalien mit braunvioletter

Farbe. Liefert bei der Einwirkung von Anilin 2-Nitro-4-Aminophenol und Nitrodianilinochinon (S. 261). Bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Eisessiglösung entsteht ein Hydrochinonderivat $NO_2.C_6HCl(OH)_2.NH.C_6H_3(NO_2).OH$ in Form dunkelrother Tafeln.

x-Chlorderivat $C_{12}H_6O_7N_3Cl = NO_2.C_6HCl(:O)_2.NH.C_6H_3(NO_2).OH$. *B.* Durch Oxydation des aus dem 2-Nitro-3 oder 6-m-Nitro-p-Oxyanilinochinon (s. o.) mittels HCl entstehenden gechlorten Hydrochinons mit CrO_3 in Eisessig (K., I., *B.* **32**, 1070). — Broncegländzende Blätter oder dunkelbraunrothe Krystalle aus Eisessig. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol.

2,5-Diaminochinon $C_6H_6O_2N_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(NH_2)}{C(NH_2):CH}>CO$. *B.* Beim Verseifen des 2,5-Bisacetaminochinons (s. u.) mit Schwefelsäure (KEHRMANN, BETSCH, *B.* **30**, 2100). — Violett schimmerndes, krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 325—330°. Sehr wenig löslich. Die gelblichrothe Lösung in conc. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser hellviolett, beim Erhitzen hellgelb. Die Salze werden durch Wasser zerlegt.

2-Amino-5-Anilinochinon $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_6H_2O_2(NH_2)(NH.C_6H_5)$. *B.* Man reducirt 2-Acetamino-5-Anilinochinon (s. u.) mit $SnCl_2$ + HCl in alkoholischer Lösung, löst das ausfallende salzsaure 2-Amino-5-Anilinohydrochinon in viel Wasser, übersättigt mit NH_3 und schüttelt bei Luftzutritt (K., BAHATRIAN, *B.* **31**, 2401). — Violettbraune Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 280—282°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Bei der Einwirkung von Alkali entstehen 5-Anilino-2-Oxychinon (S. 262) und 2,5-Dioxychinon (S. 262).

2-Acetamino-5-Anilinochinon $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_2O_2(NH.CO.CH_3)(NH.C_6H_5)$. *B.* Durch Zufügen von Anilin zur alkoholischen Lösung von Acetaminochinon (S. 259) oder 5-Chlor- bezw. 5-Brom-2-Acetaminochinon (S. 259) (K., B., *B.* **31**, 2400, 2402). — Fast schwarze, glitzernde Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 278—280° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

2,5-Bisacetaminochinon $C_{10}H_{10}O_4N_2 = C_6H_2(:O)_2(NH.CO.CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 2,5-Bisacetaminophenol (Spl. Bd. II, S. 414) mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eisessiglösung (K., BE., *B.* **30**, 2099). — Centimeterlange, strohgelbe Nadeln aus Eisessig. Färbt sich gegen 300° dunkel und sublimirt zum Theil, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Eisessig. Die braungelbe Lösung in englischer Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Wasser gelblichblutroth.

2,6-Diaminochinon *s. Spl. Bd. II, S. 415.*

2,6-Diaminochinonimid(4) *s. Spl. Bd. II, S. 415.*

*2,5-Dianilinochinonanil $C_{24}H_{19}ON_3 = (C_6H_5.NH)_2C_6H_2O:N.C_6H_5$ (*S. 341*). *B.* Bei der elektrolytischen Reduction einer Lösung von p-Nitrophenol (Spl. Bd. II, S. 378) in einer Mischung von 2 Thln. Anilin + 1 Thl. Salzsäure (D: 1,19) (LÖB, *Z. El. Ch.* **6**, 441). Durch Einwirkung von Anilin auf o-Benzochinon (S. 254) (JACKSON, KOCH, *B.* **31**, 1457; *Am.* **26**, 33). — Broncegelbe Nädelchen. Schmelzp.: 203° (J., K.).

***Azophenin, 2,5-Dianilinochinondianil** $C_{30}H_{24}N_4 = (C_6H_5.NH)_2C_6H_2(:N.C_6H_5)_2$ (*S. 341—342*). Zur Constitution vgl. auch: HEWITT, STEVENSON, *B.* **31**, 1789. *B.* Bei der Elektrolyse eines Gemisches von Anilin und Anilinchlorhydrat (SZARVASY, *Soc.* **77**, 207). Bei der Oxydation neutraler Anilinsalzlösungen (1 Thl. Anilinsalz in 5—10 Thln. Wasser) mit Blei- oder Mangan Superoxyd (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 1268). — Schmelzp.: 246°. Azophenin und seine Homologen liefern beim Erhitzen mit p-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 579) wasserlösliche Induline (DAHL & Co., D.R.P. 43088; *Frdl.* **II**, 195). Azophenin (und Homologe) liefert, in Eisessig mit salzsauren Nitrosodialkylanilinen erhitzt, blaugraue wasserlösliche Farbstoffe (Farbw. Griesheim, D.R.P. 55229; *Frdl.* **II**, 213).

***Hydrazophenin** $C_{30}H_{26}N_4 = C_6H_2(NH.C_6H_5)_4$ (*S. 342*). Bei der Einwirkung von Nitrit + HCl auf in Eisessig gelöstes Hydrazophenin entstehen grüne Nadeln vom Schmelzp.: ca. 230—235°, die in $CHCl_3$ unlöslich sind, und eine rothbraune Substanz vom Schmelzp.: 222°, die in $CHCl_3$ löslich ist (H., ST., *B.* **31**, 1790).

Chlordiaminochinon-Derivate *s. Hptw. Bd. III, S. 340, Z. 6 v. u. bis S. 341, Z. 16 v. o.*

3,6-Dichlor-2,5-Bisisoamylaminochinon $C_{16}H_{24}O_2N_2Cl_2 = C_6Cl_2O_2(NH.C_5H_{11})_2$. *B.* Aus dem Dibenzoat des Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetals (S. 264) und Isoamylamin (JACKSON, TORREY, *B.* **30**, 531). Man erhitzt eine benzolische Lösung von Chloranil (S. 258) mit Isoamylamin bis zur Rothfärbung (J., T., *Am.* **20**, 416). — Purpurrothe Platten aus Benzol. Schmelzp.: 224—225°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3,6-Dichlor-2,5-Bisdiisoamylaminochinon $C_{26}H_{44}O_2N_2Cl_2 = C_6Cl_2O_2[N(C_5H_{11})_2]_2$. *B.* Durch Einwirkung von Diisoamylamin auf Chloranil (S. 258) in Benzollösung (J., T., *Am.* **20**, 419). — Dunkelrothe Nadeln aus Alkohol. Unbeständig. Schmelzp.: ca. 77—78°. Sehr leicht löslich in Benzol, Aether und Chloroform, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Dichlor-Bis-p-sulfoanilinochinon. Kaliumsalz $C_{18}H_{10}O_8N_2Cl_2S_2K_2$ = $SO_3K.C_6H_4.NH.C_6Cl_2O_2.NH.C_6H_4.SO_3K$. *B.* Bei Einwirkung von Sulfanilsäure auf Chloranil (S. 258) in Gegenwart von KOH (IMBERT, PAGÈS, *Bl.* [3] **19**, 575). Braune, bronceähnliche Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser mit braungrüner Farbe. — Baryumsalz. Unlöslicher Niederschlag. — Bleisalz. Unlöslicher Niederschlag.

3,6-Dichlor-2,5-Dianilinochinondianil, Dichlorazophenin $C_{30}H_{22}N_4Cl_2 = (C_6H_5.NH)_2C_6Cl_2(:N.C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Bisphenylimid des 2,5-Dichlorchinons (S. 258) und Anilin (BANDROWSKI, PROKOPECZKO, *C.* **1902** I, 526).

***3-Nitro-2,5-Dianilinochinon** $C_{18}H_{13}O_4N_3 = CO<\begin{matrix}C(NH.C_6H_5):CH—\\C(NO_2):C(NH.C_6H_5)\end{matrix}>CO$ (*S. 343, Z. 26 v. o.*). *B.* Durch längeres Kochen des 2-Nitro-3 oder 6-m-Nitro-p-Oxyanilinochinons (S. 259) mit Anilin in Alkohol ({FRIEDLÄNDER, ...}, KEHRMANN, IDZKOWSKA, *B.* **32**, 1067, 1071). Bei der Einwirkung von Anilin auf das Anilinsalz des 3-Nitro-2,5-Dioxychinons (S. 264) (neben sehr viel Nitro-Anilino-Oxychinonanil, S. 262) (K., I.). — Violettblaue, metallisch glänzende Körnchen aus viel Alkohol. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Lösung in siedendem Eisessig braunroth, in conc. Schwefelsäure violett, in verdünnter Natronlauge braun.

S. 343, Z. 21 v. u. hinter „Aether" schalte ein: „, Essigäther".

Die im Hptw. S. 343, Z. 9 v. u. aufgeführte Verbindung $C_{27}H_{19}O_7N_3$ *ist als Chinon-o-Aminobenzoësäure* $O_2C_6H_3.NH.C_6H_4.CO_2H$ *erkannt worden und hier zu streichen. Vgl. S. 259.*

Dichlorchinonbis-o-aminobenzoësäure $C_{20}H_{12}O_6N_2Cl_2 = O_2C_6Cl_2(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen auf 75° von 6,345 g Trichlorchinon (S. 258), gelöst in 90 ccm Alkohol-Essigsäure (1 Thl. Alkohol, 1 Thl. Essigsäure), mit 2,74 g o-Aminobenzoësäure, gelöst in 30 ccm Alkohol-Essigsäure (ASTRE, *Bl.* [3] **15**, 1027). — Nadeln. Wird gegen 300° teigig. Unlöslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig löslich in Wasser und Aether, ziemlich in Alkohol mit grüngelber Farbe.

Dichlorchinonbis-o-aminozimmtsäure $C_{24}H_{16}O_6N_2Cl_2 = O_2C_6Cl_2(NH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben Trichlorchinonaminozimmtsäure (S. 259) bei 24-stdg. Kochen der Lösungen von 6,345 g Trichlorchinon (S. 258) in Alkohol + Essigester (1 Thl. Alkohol von 70%, 1 Thl. Essigester) und 3,26 g o-Aminozimmtsäure in Alkohol + Essigester (A., *Bl.* [3] **15**, 1030). Das Trichlorderivat bleibt gelöst. — Amorphes, unlösliches Pulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen.

Verbindung, aus 1 Mol.-Gew. Trichlorchinon und 3 Mol.-Gew. o-Aminozimmtsäure entstanden, $C_{33}H_{23}O_7N_3Cl_2 = CO_2H.C_2H_2.C_6H_4.N:C_6Cl_2(O)(NH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H)_2$. *B.* Bei 3-tägigem Erhitzen auf 100° von 6,345 g Trichlorchinon mit 3,26 g o-Aminozimmtsäure und Eisessig, wobei zunächst Dichlorchinonbisaminozimmtsäure (s. o.) ausfällt (A., STEVIGNON, *Bl.* [3] **15**, 1033). — Braunrothes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure.

*Chinon und Phenole (*S. 343—346*). **o-Kresochinon** $C_6H_4O_2 + 2CH_3.C_6H_4.OH$. *B.* Man vermischt die siedenden Lösungen von 2 Mol.-Gew. o-Kresol und 1 Mol.-Gew. Chinon in Petroleumäther (BILTRIS, *C.* **1898** I, 887). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 64°.

o-Kresophenochinon $C_6H_4O_2(C_6H_5.OH)(CH_3.C_6H_4.OH)$. *B.* Man vermischt äquimolekulare, ätherische Lösungen von Chinon, Phenol und o-Kresol und verdunstet den Aether (B., *C.* **1898** I, 887). — Rothbraune Nadeln. Schmelzp.: 67°.

p-Kresochinon $C_6H_4O_2 + 2CH_3.C_6H_4.OH$. Intensiv rothe Krystallnadeln, aus siedendem Aether umkrystallisirt. Schmelzp.: 62°. Löslich in Aether, Benzol und heissem Ligroïn. Sublimirt unzersetzt (B., *C.* **1898** I, 887).

p-Kresophenochinon $C_6H_4O_2(C_6H_5.OH)(CH_3.C_6H_4.OH)$. Rothbraune, zersetzliche Nadeln. Schmelzp.: 48°. Löslich in Benzol, Aether und heissem Ligroïn (B., *C.* **1898** I, 887).

Thymophenochinon $C_6H_4O_2(C_6H_5.OH)[(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3.OH]$. *B.* Man vermischt äquimolekulare, ätherische Lösungen von Chinon, Phenol und Thymol und lässt den Aether verdunsten (B., *C.* **1898** I, 887). — Rothe Nadeln, welche sich nach einigen Tagen in kleine, schwärzliche Krystalle verwandeln. Schmilzt unscharf gegen 127°.

***Chinhydron** $C_{12}H_{10}O_4$ (*S. 344*). Ist nach VALEUR (*A. ch.* [7] **21**, 546) eine Molekularverbindung von Benzochinon und Hydrobenzochinon.

***Purpurogallin** (*S. 345—346*). Hat wahrscheinlich die Formel $C_{11}H_8O_5$ (PERKIN, STEVEN, *P. Ch. S.* Nr. 249). — $K.C_{11}H_7O_5$. Braunviolette Nadeln.

Dibromderivat $C_{11}H_6O_5Br_2$. Schmelzp.: 204—206° (P., ST.).

Tetraacetylderivat $C_{11}H_4O_5(C_2H_3O)_4$. Schmelzp.: 182—183° (P., ST.).

Tribenzoylderivat $C_{11}H_5O_5(CO.C_6H_5)_3$. Prismen. Schmelzp.: 213° (P., ST.).

2-Oxychinonoxim(1) $(HO.N:)^1C_6H_3(OH)^2(:O)^4$ *s. Nitrosoresorcin, Hptw. Bd. II, S. 923 u. Spl. Bd. II, S. 567—568.*

2-Methoxychinonmonoxim(4) $O^1:C_6H_3(O.CH_3)^2(:NOH)^4$ *nebst gewissen Derivaten s. Nitrosoguajakol, Hptw. Bd. II, S. 911 u. Spl. Bd. II, S. 558.*

Benzoylderivat des **2-Methoxychinonoxims(4)** $C_{14}H_{11}O_4N = C_7H_6O_3N(C_7H_5O)$. *B.* Nitrosoguajakol-Natrium wird in wenig Wasser gelöst, mit Alkohol versetzt und mit Benzoylchlorid geschüttelt (BRIDGE, MORGAN, *Am.* **22**, 486). — Strohgelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 188°.

Dibromid des Benzoylderivates $C_{14}H_{11}O_4NBr_2$. *B.* Aus 3 g Benzoyl-Methoxychinonoxim (s. o.) in 25 ccm Chloroform und 2 g Brom unter Kühlung (B., M., *Am.* **22**, 487). — Gelblichweiss. Schmelzp.: 153—154°.

***Methoxychinondioxim** $C_7H_8O_3N_2 = C_6H_3(O.CH_3)(:NOH)_2$ (*S. 347, Z. 8 v. o.*). *B.* Aus dem Monoxim (Nitrosoguajakol, vgl. oben) und Hydroxylaminchlorhydrat (PFOB, *M.* **18**, 473). — Krystallnadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, löslich in Aether.

***Aethoxychinon** $C_8H_8O_3 = C_6H_3O_2(O.C_2H_5)$ (*S. 347, Z. 12 v. o.*)). *B.* Bei der Oxydation von 3-Aethoxy-4-Aminophenol-Chlorhydrat mit Natriumdichromat (KIETAIBL, *M.* **19**, 552). — Schmelzp.: 107°.

Benzoylderivat des **2-Methoxybromchinonoxims(4)** $C_{14}H_{10}O_4NBr$. *B.* Aus dem Dibromid des Benzoyl-2-Methoxychinonoxims(4) (s. o.) durch Kochen mit 60%igem Alkohol (BRIDGE, MORGAN, *Am.* **22**, 488). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 178° (unter Zersetzung).

***5-Anilino-2-Oxychinon** $C_{12}H_9O_3N = C_6H_2O_2(OH).NH.C_6H_5$ (*S. 347, Z. 31 v. o.*). *B.* Durch Erwärmen von 2-Amino-5-Anilinochinon (S. 260) mit ganz verdünnter Natronlauge bis zur Lösung, neben 2,5-Dioxychinon (s. u.) (KEHRMANN, BAHATRIAN, *B.* **31**, 2401). Violett schimmernde Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 228—230° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser. Die alkoholische und alkalische Lösung ist dunkelroth. Wird von Natronlauge leicht in 2,5-Dioxychinon übergeführt.

5-Acetamino-2-Oxychinon $C_8H_7O_4N = CO\langle{}^{C(NH.CO.CH_3):CH}_{CH=\!=\!=\!=C(OH)}\rangle CO$ (im Hptw. Bd. II, S. 948 behandelt; vgl. Berichtigungen dazu im Spl. Bd. II, S. 574). *B.* Aus der Triacetylverbindung des symmetrischen Diaminoresorcins durch Erwärmen mit Soda, Ansäuern und Oxydation mit $FeCl_3$ (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **22**, 1657; vgl. K., BETSCH, *B.* **30**, 2102). — Goldgelbe Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 170°. Sublimirt unzersetzt.

Aminooxychinonimid $CO\langle{}^{C(NH_2):CH}_{CH:C(OH)}\rangle C:NH$ *vgl. Diiminoresorcin, Hptw. Bd. II, S. 930 u. Spl. Bd. II, S. 570.*

Dichlor-Amino-Oxychinon *s.* **Chloranilaminsäure**, *Hptw. Bd. III, S. 352.*

Dichlor-Isoamylamino-Oxychinon $C_{11}H_{13}O_3NCl_2 = C_6Cl_2(NH.C_5H_{11})(OH)O_2$. *B.* Aus seinem bei der Einwirkung von Isoamylamin auf das Oxyd des Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetal-Dibenzoats (S. 264) entstehenden Isoamylaminsalz durch Salzsäure (JACKSON, TORREY, *B.* **30**, 529). — Schwarze Nadeln oder Platten aus Benzol. Schmelzp.: 188°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether, schwer löslich in Ligroïn, sehr wenig in CS_2 (J., T., *Am.* **20**, 410). — $Ag.C_{11}H_{12}O_3NCl_2 + 2H_2O$. Olivgraue Nadeln. Das wasserfreie Salz ist roth. — $Ba(C_{11}H_{12}O_3NCl_2)_2 + 2H_2O$. Violette Platten, werden im Vacuum wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Isoamylaminsalz $C_{11}H_{13}O_3NCl_2.C_5H_{13}N$. Purpurroth. Schmelzp.: 181—182°.

Dichlor-Diisoamylamino-Oxychinon $C_{16}H_{23}O_3NCl_2 = C_6Cl_2O_2(OH).N(C_5H_{11})_2$. — Diisoamylaminsalz $C_{16}H_{23}O_3NCl_2.C_{10}H_{23}N$. *B.* Bei der Einwirkung von Diisoamylamin auf eine benzolische Lösung des Oxyds vom Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetal-Dibenzoat (S. 264) (J., T., *Am.* **20**, 418). — Röthlichbraune Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 168—169°. Löslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Ligroïn.

Nitro-Anilino-Oxychinonanil $C_{18}H_{13}O_4N_3 = NO_2.C_6H(:O)(:N.C_6H_5)(OH)(NH.C_6H_5)$. *B.* Durch Erhitzen des Anilinsalzes vom 3-Nitro-2,5-Dioxychinon (S. 261) mit Anilin, neben etwas 3-Nitro-2,5-Dianilinochinon (S. 261) (K., IDZKOWSKA, *B.* **32**, 1071). — Stahlblaue Blätter aus Eisessig. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser. Lösung in Eisessig dunkelroth, in conc. Schwefelsäure blaugrün, in verdünnter Natronlauge rosaroth.

S. 348, Z. 26 v. u. statt: „**39**“ *lies:* „**30**“.

***2,5-Dioxychinon** $C_6H_4O_4 = (HO)_2C_6H_2O_2$ (*S. 348*). *B.* Durch Erwärmen von N-Methylphenoxazin-o-Chinon mit Natronlauge neben Methyl-o-Aminophenol (DIEPOLDER, *B.* **32**, 3523). Durch Erwärmen von 2-Amino-5-Anilinochinon (S. 260) oder 5-Anilino-

2-Oxychinon (S. 262) mit Natronlauge oder mit verdünnter Schwefelsäure (Kehrmann, Bahatrian, *B.* **31**, 2402). Durch Erhitzen des Diäthyläthers (s. u.) mit conc. Kalilauge (Knoevenagel, Bückel, *B.* **34**, 3995). — Schmilzt bei 215—220° unter theilweiser Zersetzung (Kn., B.). Giebt mit Hydroxylamin in Gegenwart von Salzsäure Hydroxylaminooxychinonmonoxim (s. u.) (Ke., Betsch, *B.* **30**, 2096). — Kaliumsalz. Ziegelrothe rothe Nadeln (Kn., B.).

Die im Hptw. Bd. III, S. 348, Z. 2 v. u. als *Dioxim $(HO)_2C_6H_2(N.OH)_2$ *aufgeführte Verbindung ist als* **Hydroxylaminooxychinonmonoxim** $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH.OH):CH}{CH \text{———} C(OH)}>C:N.OH$ *erkannt worden* (Ke., B., *B.* **30**, 2097). Giebt bei der Reduction mit $SnCl_2$ und Salzsäure symm. Diaminoresorcin.

Dimethyläther des 2,5-Dioxychinons $C_8H_8O_4 = (CH_3.O)_2C_6H_2O_2$. (*Zu unterscheiden von der im Hptw. Bd. III, S. 349, Z. 3 v. o. aufgeführten Verbindung, vgl. unten.*) *B.* Aus dem Silbersalz des 2,5-Dioxychinons (S. 262) und CH_3J (Nietzki, Schmidt, *B.* **21**, 2376). Durch Kochen von 5 g p-Benzochinon mit 24 g Methylalkohol und 6 g $ZnCl_2$ (Kn., B., *B.* **34**, 3996). Aus 2,5-Diaminohydrochinondimethyläther und $FeCl_3$ (N., Rechberg, *B.* **23**, 1216). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei etwa 220°. Sublimirt grösstentheils unzersetzt unter Verbreitung eines schwachen vanilleartigen Geruchs. Leicht löslich in siedendem Eisessig, schwer in Aether und Benzol, löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Geht durch Reduction in den Aether $(OH)_2C_6H_2(O.CH_3)_2$ vom Schmelzpunkt 166° über.

***Dimethyläther des 2,6-Dioxychinons** $C_8H_8O_4 = (CH_3.O)_2C_6H_2O_2$ (*S. 349, Z. 3 v. o.*). *Die Bildungsweise aus 2,5-Diaminohydrochinondimethyläther (Z. 7—8 v. o.) ist hier zu streichen.* *B.* Durch Oxydation der Sinapinsäure mit Chromsäuregemisch (Gadamer, *B.* **30**, 2333). Durch Oxydation des 3,5-Dimethoxy-4-Aminophenols mittels Eisenchlorid (Weidel, Pollak, *M.* **21**, 33). — Nadeln. Schmelzp.: 249—251°.

S. 349, Z. 13 v. o. statt: „**Dibromdimethyläther**" *lies*: „**3,5-Dibrom-2,6-Dimethoxychinon**".

***Diäthyläther des 2,5-Dioxychinons** $C_{10}H_{12}O_4 = (C_2H_5.O)_2C_6H_2O_2$ (*S. 349, Z. 15 v. o.*). *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 5 g p-Benzochinon mit 24 g Alkohol und 6 g $ZnCl_2$ (neben Hydrochinon) (Kn., B., *B.* **34**, 3994). — Sublimirt grösstentheils unzersetzt. Sehr leicht löslich in Aceton, heissem Alkohol und Eisessig, löslich in siedendem Aether und Wasser. Flüchtig mit überhitztem Wasserdampf. Löslich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe.

Diäthyläther des 2,6-Dioxychinons $C_{10}H_{12}O_4 = (C_2H_5O)_2C_6H_2O_2$. *B.* Durch Oxydation des 3,5-Diäthoxy-4-Aminophenols mit Eisenchlorid (Weidel, Pollak, *M.* **21**, 34). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 118—122°.

Dipropyläther des 2,5-Dioxychinons $C_{12}H_{16}O_4 = (C_3H_7.O)_2C_6H_2O_2$. *B.* Aus Benzochinon durch Propylalkohol und $ZnCl_2$ (Kn., B., *B.* **34**, 3997). — Goldgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 187°. In kalter conc. Schwefelsäure mit rother Farbe löslich.

Dibenzoat des 2,5-Dioxychinons $C_{20}H_{12}O_6 = (C_7H_5O.O)_2C_6H_2O_2$. Gelbe Blättchen aus Essigsäure. Schmelzp.: 174°. Löslich in siedendem Eisessig, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroïn und Wasser (Kn., B., *B.* **34**, 3996).

Chlordioxychinondiimid *s. Hptw. Bd. III, S. 334.*

***3,6-Dichlor-2,5-Dioxychinon, Chloranilsäure** $C_6H_2O_4Cl_2 = C_6Cl_2O_2(OH)_2$ (*S. 349—350*). Molekulare Verbrennungswärme: 486,2 Cal. bei const. Druck (Valeur, *A. ch.* [7] **29**, 507). Ist eine starke, zweibasische Säure. Affinitätsconstante, elektrische Leitfähigkeit: Coffetti, *G.* **30** II, 238. Absorptionscoëfficienten, elektrische Leitfähigkeit für die Lösungen der Säure und ihrer Salze (Natrium- und Kaliumsalz): Fiorini, *G.* **31** I, 35. Durch Einwirkung von Jod in alkalischer Lösung entsteht Jodoform (Jackson, Torrey, *Am.* **20**, 429). — Natriumsalz $C_6Cl_2O_2(ONa)_2$. Bildet bei 35° ein *rothes Hydrat mit $4H_2O$ und bei gewöhnlicher Temperatur ein braunes Hydrat mit $3H_2O$ (V.). — Isoamylaminsalz (vgl. Spl. Bd. I, S. 610) $C_6H_2O_4Cl_2.C_5H_{13}N$. Purpurrother, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Aether und Chloroform (J., T., *Am.* **20**, 418).

***Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetal** $C_{10}H_{14}O_6Cl_2 = C_6Cl_2(O.CH_3)_2(OH)_2(O.CH_3)_2$ (*S. 350*). *B.* Beim Erhitzen des Dibenzoats (S. 264) oder des entsprechenden Aethylacetaloxyds (Hptw. Bd. III, S. 351, Z. 19 v. u.) mit einer Lösung von Natriummethylat (J., T., *Am.* **20**, 407). — Weiss.

Diacetat $C_{14}H_{18}O_8Cl_2 = C_6Cl_2(O.CH_3)_2(O.CO.CH_3)_2(O.CH_3)_2$. *B.* Aus dem in Aceton suspendirtem Natriumsalz des Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetals (s. o.) und Acetylchlorid (J., T., *Am.* **20**, 421). — Weisse Prismen aus Chloroform-Alkohol-Gemisch. Schmelzp.: 177—178°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Aether.

*Dibenzoat $C_{24}H_{22}O_8Cl_2 = C_6Cl_2(O.CH_3)_2.(O.CO.C_6H_5)_2(O.CH_3)_2$ (*S. 350*). Liefert durch Einwirkung von Isoamylamin (Spl. Bd. I, S. 610) Dichlor-Bisisoamylaminochinon (S. 260) (J., T., *B.* **30**, 531).

*Oxyd $C_{22}H_{16}O_7Cl_2$ = (*S. 350, Z. 7 v. u.*) ((J., T., *B.* **30**, 527). Das Molekulargewicht ist nach der Siedemethode in Benzol bestimmt. Giebt mit Natronlauge Natriumchloranilat (S. 263), mit Natriummethylat Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetal (S. 263),

$C_6H_5.CO.O$, O / Cl / $H_3C.O$, Cl / $H_3C.O$, $O.CO.C_6H_5$ oder $C_6H_5.CO.O$ / Cl, $O.CH_3$ / O / Cl / $H_3.CO$, $O.CO.C_6H_5$

mit Natriumäthylat ein Hemiacetal des Dichlordiäthoxychinons (J., T., *Am.* **20**, 397 ff.) Giebt, mit Isoamylamin (Spl. Bd. I, S. 610) behandelt, das Isoamylaminsalz des Dichlor-Isoamylamino-Oxychinons (S. 262). Wird von Hydroxylamin nicht verändert.

Diacetat des Dichlordiäthoxychinondiäthylhemiacetals $C_{18}H_{26}O_8Cl_2 = C_6Cl_2(O.C_2H_5)_2(O.CO.CH_3)_2(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem in Aceton suspendirtem Natriumsalz des Dichlordiäthoxychinondiäthylhemiacetals (Hptw. Bd. III, S. 351) und Acetylchlorid (J., T., *Am.* **20**, 422). — Rhombische Platten aus Chloroform-Alkohol-Gemisch. Schmelzp.: 120° bis 121°. Löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

S. 351, Z. 28 v. u. statt: „122°" lies: „122—123°".
S. 351, Z. 3 v. u. statt: „$C_{20}H_{14}Cl_2O_2$" lies: „$C_{20}H_{14}Cl_2O_4$".
S. 352, Z. 6 v. o. statt: „504" lies: „595".

Biscyanimid des 3,6-Dichlor-2,5-Dioxychinonkaliums $C_8O_2N_4Cl_2K_2 + 2H_2O = CN_2:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:C(OK)}{C(OK):CCl}>C:N_2C + 2H_2O$. *B.* In einer Lösung von 8,4 g Cyanamid in 150—200 ccm H_2O suspendirt man 24,6 g fein gepulvertes Chloranil (S. 258) und fügt 22,4 g KOH allmählich zu, während die Flüssigkeit gekocht wird (Imbert, *C. r.* **126**, 1879). — Grünbraune Nadeln. Mit Silbernitrat entsteht das entsprechende Silbersalz $C_8O_2N_4Cl_2Ag_2$ als brauner Niederschlag. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Chloranilsäure (S. 263).

*Bromanilsäure, 3,6-Dibrom-2,5-Dioxychinon** $C_6H_2O_4Br_2 = (HO)_2C_6Br_2O_2$ (*S. 352*). Affinitätsconstante, elektrische Leitfähigkeit: Coffetti, *G.* **30** II, 238. Absorptionscoefficienten, elektrische Leitfähigkeit für die Lösungen der Säure und ihrer Alkalisalze: Fiorini, *G.* **31** I, 35. — Verbindung von Bromanilsäure mit Hydrazin $C_6H_{10}O_4N_4Br_2 = C_6Br_2O_2(OH.N_2H_4)_2$. *B.* Bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromanilsäure (Descomps, *Bl.* [3] **21**, 368). Ziegelrother Niederschlag.

Dibromdiäthoxychinon $C_{10}H_{10}O_4Br_2 = C_6O_2Br_2(O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Bromanil (S. 258) mit absolutem Alkohol und entwässertem Natriumacetat oder Soda (Bentley, *Am.* **20**, 479). — Orangerothe Prismen, anscheinend triklin. Schmelzp.: 139°. Sehr leicht löslich in Benzol und Aceton, leicht in Alkohol, löslich in Aether, Eisessig und CS_2, unlöslich in Wasser. Wird durch heisse, conc. Säuren nicht angegriffen.

Biscyanimid des 3,6-Dibrom-2,5-Dioxychinons $C_8H_2O_2N_4Br_2 = CN_2:C_6Br_2(OH)_2:N_2C$. Das Kaliumsalz $CN_2:C_6Br_2(OK)_2:N_2C + 2H_2O$ entsteht, wenn 24,6 g fein gepulvertes Tetrabromchinon (S. 258) mit einer Lösung von 8,4 g Cyanamid in 100 ccm H_2O zum Sieden erhitzt und mit KOH versetzt werden (I., *C. r.* **126**, 529). Grüne bezw. gelbbraune Nadeln. Wird in wässeriger Lösung bei Einwirkung von Säuren violett, bei Zusatz von KOH grün gefärbt und durch SO_2 entfärbt. Essigester wird beim Schütteln mit der wässerigen Lösung rubinroth gefärbt. — Baryumsalz. Sehr wenig löslicher Niederschlag. — Silbersalz. Unlöslicher Niederschlag.

***3-Nitro-2,5-Dioxychinon** $C_6H_3O_6N = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NO_2):C(OH)}{C(OH)\quad CH}>CO$ (*S. 353, Z. 17 v. u.*). Bei der Einwirkung von conc. Anilinacetatlösung auf das Kaliumsalz fällt das Anilinsalz in hellgelben, Nädelchen aus; beim Erhitzen derselben mit Anilin bildet sich Nitro-Anilino-Oxychinonanil (S. 262) und etwas 3-Nitro-2,5-Dianilinochinon (S. 261) (Kehrmann, Idzkowska, *B.* **32**, 1071).

***3,6-Dinitro-2,5-Dioxychinon, Nitranilsäure** $C_6H_2O_8N_2 = (HO)_2C_6(NO_2)_2O_2$ (*S. 353—354*). *B.* Bei der Einwirkung eines gekühlten Gemisches von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure auf Oxyhydrochinon-Triacetat oder auf Nitrooxyhydrochinon (Thiele, Jäger, *B.* **34**, 2838). — Affinitätsconstante: Coffetti, *G.* **30** II, 237.

Nitranilsäurechinon $C_{12}H_6O_{10}N_2$ = Formel auf S. 265.
B. Durch Einleiten von salpetriger Säure zur Lösung von 10 g p-Benzochinon in 250 ccm Aether und 24-stdg. Stehenlassen der dunkelgrünen Flüssigkeit unter Kühlung mit fliessendem Wasser (J. Schmidt, *B.* **33**, 3249). — Dunkelgelbe, schiefwinklige Prismen

aus Wasser. Färbt sich von 100° an dunkel und zersetzt sich bei ca. 160° unter heftiger Gasentwickelung. Sehr leicht löslich in Alkoholen, Aceton und Essigester, sehr wenig in Chloroform und Benzol. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung intensiv blutroth. Wird von verdünnter Natronlauge oder Natriumäthylatlösung unter Bildung von nitranilsaurem Natrium (Hptw. Bd. III, S. 354) zerlegt.

O, HO, NO_2, NO_2, OH, O — O, H, H, ?, H, H, O

Als **Dichinoyldioxim** *kann das 2,4-Dinitroresorcin* (*Spl. Bd. II, S. 568*) *betrachtet werden.*

Dichinoyltrioxim $C_6H_2(:O)(:N.OH)_3$ *s. Spl. Bd. II, S. 568.*

Dichinoyltetroxim $C_6H_2(:N.OH)_4$ *s. Spl. Bd. II, S. 568.*

Tetraäthylthio-Chinon $C_{14}H_{20}O_2S_4 = C_6(S.C_2H_5)_4O_2$. *B.* Aus einem gelben, sehr unbeständigen Natriumsalz, das durch Einwirkung von 6 Mol.-Gew. Natriummercaptid auf 1 Mol.-Gew. Dichlordiphenoxychinon (Hptw. Bd. III, S. 252, Z. 3 v. o.) in Aether entsteht, durch Zersetzung mit Wasser (Grindley, Sammis, *Am.* **19**, 290). — Dunkelgrüne Nadeln. Schmelzp.: 90—91°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Wird durch conc. Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxyden und Bildung einer rothen Flüssigkeit gelöst, durch Zinkstaub und Eisessig leicht reducirt.

Tetraäthylthio-Chinonbisbenzoylbisthiobenzoylacetal $C_{42}H_{40}O_6S_6 =$ $\frac{C_6H_5.CO.O}{C_6H_5.CO.S}>C<\frac{C(S.C_2H_5):C(S.C_2H_5)}{C(S.C_2H_5):C(S.C_2H_5)}>C<\frac{O.CO.C_6H_5}{S.CO.C_6H_5}$. *B.* Aus einem gelben, sehr unbeständigen Natriumsalz, welches durch Einwirkung von Natriummercaptid auf Dichlordiphenoxychinon (Hptw. Bd. III, S. 252, Z. 3 v. o.) entsteht, durch Behandlung mit Benzoylchlorid unter Aether (G., S., *Am.* **19**, 293). — Prismen oder rhombische Tafeln. Schmelzpunkt: 131—132°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

***Rhodizonsäure** $C_6H_2O_6 = \frac{CO.CO.C.OH}{CO.CO.C.OH}$ (*S. 355—356*). Elektrische Leitfähigkeit: Coffetti, *G.* **30** II, 244. Bei der Condensation mit Phenyl-o-Phenylendiamin entsteht Trioxy Phenylaposafranon neben anderen Producten (Kehrmann, Duret, *B.* **31**, 2440).

2. *Chinone $C_7H_6O_2$ (*S. 356—362*).

1) ****Toluchinon(2,5), gewöhnliches Toluchinon*** $CH_3.C<\frac{CO.CH}{CH.CO}>CH$ (*S. 356 bis 362*). Molekulare Verbrennungswärme bei const. Druck: 805,3 Cal. (Valeur, *C. r.* **125**, 872). Giebt bei der Oximirung ausschliesslich das Tolochinonoxim(5) (vgl. S. 266) (Bridge, Morgan, *Am.* **20**, 764). Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid + etwas H_2SO_4 entsteht 2,4,5-Trioxytoluol-Triacetat (Thiele, Winter, *A.* **311**, 349).

Phenotoluchinon $CH_3.C_6H_3O_2 + 2C_6H_5.OH$. *B.* Man vermischt die ätherischen Lösungen von 2 Mol.-Gew. Phenol und 1 Mol.-Gew. Toluchinon. Beim Verdunsten des Aethers verbleibt ein rother Syrup, welcher in einer Kältemischung erstarrt (Biltris, *C.* **1898** I, 887). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 18°.

***p-Dimethylaminophenylimid des Toluchinons, Kresolindophenol** $C_{15}H_{16}ON_2 = O:C_6H_3(CH_3):N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 357*). b) *2-Derivat (*S 357, Z. 14 v. o.*). Monokline, messinggelbe Krystalle (Dufet, *Z. Kr.* **27**, 631).

Toluchinonoxim(2) $CH_3.C<\frac{C(:NOH).CH}{CH——CO}>CH$ *und gewisse Derivate s. 6-Nitrosokresol(3), Spl. Bd. II, S. 431.*

Benzoylderivat des Toluchinonoxims(2) $C_{14}H_{11}O_3N = C_7H_6NO_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Toluchinonoxims(2) (vgl. oben) und Benzoylchlorid in Alkohol (Bridge, Morgan, *Am.* **20**, 775). — Bräunlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 177° (unter theilweiser Zersetzung). Leichter löslich als die entsprechende Verbindung des Toluchinonoxims(5) (S. 266).

Dichlorid $C_{14}H_{11}O_3NCl_2$. *B.* Das Benzoylderivat wird in wenig Chloroform gelöst und trocknes Chlor eingeleitet (M., *Am.* **22**, 406). — Farblose, wahrscheinlich rhombische Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 149°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Eisessig und Salpetersäure. Beim Kochen mit Alkohol entsteht x-Chlortoluchinonoxim(2)-Benzoylester (S. 266).

Dibromid $C_{14}H_{11}O_3NBr_2$. *B.* Aus dem Benzoylderivat des Toluchinonoxims(2) (s. o.) und Brom in $CHCl_3$ (B., M., *Am.* **20**, 776). — Rhombische Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 159° (unter Zersetzung). Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Toluchinonoxim(5) $CH_3.C\lessdot{}^{CO\text{---}CH}_{CH.C(:NOH)}\gtrdot CH$ *und gewisse Derivate s. 5-Nitrosokresol(2), Hptw. Bd. II, S. 739 u. Spl. Bd. II, S. 425.*

Benzoylderivat des Toluchinonoxims(5) $C_{14}H_{11}O_3N = C_7H_6NO_2.CO\,C_6H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Toluchinonoxims(5) (vgl. oben) in ätherischer Lösung oder besser aus dem Natriumsalz in alkoholischer Lösung und Benzoylchlorid (B., M., *Am.* **20**, 770). — Das Rohproduct ist zerlegbar in zwei Fractionen vom Schmelzp.: 193° (hellgelbe Nadeln) und vom Schmelzp.: 135—155° (vgl. auch M., *Am.* **22**, 402). Fast unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Eisessig.

Dibromid $C_{14}H_{11}O_3NBr_2$. *B.* Aus dem Benzoylderivat (s. o.) und Brom in $CHCl_3$ (B., M., *Am.* **20**, 773). — Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 165° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Eisessig.

Toluchinondioxim, *s. Hptw. Bd. III, S. 360.*

***Chlortoluchinon** $C_7H_5O_2Cl = CH_3.C_6H_2ClO_2$ *(S. 357).* c) x-Chlortoluchinon. *B.* Bei der Destillation von rohem Chlortoluylendiamin (10 g) (aus Nitroso-o-Tolylglycin, vgl. Spl. zu Bd. IV, S. 608) mit 200 ccm verdünnter Schwefelsäure (D: 1,15), 55 g $K_2Cr_2O_7$ und 400 ccm Wasser (Vorländer, Schrödter, *B.* **34**, 1653). — Orangegelbe Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

4-Chlortoluchinonoxim(2), 4-Chlor-6-Nitrosokresol(3) $C_7H_6O_2NCl =$ $CH_3.C\lessdot{}^{C(:N.OH).CH}_{CH\text{---}CO}\gtrdot C.Cl$. *B.* Bei der Oximirung des 4-Chlortoluchinons (erhalten aus Toluchinon durch folgeweise Einwirkung von HCl und Oxydation) entstehen neben einander zwei stereoisomere Oxime (Kehrmann, Tichvinsky, *A.* **303**, 16). Das schwer lösliche Oxim bildet braungelbe Prismen aus Alkohol; zersetzt sich bei 170°; stabil; giebt bei der Acetylirung ein Gemisch der beiden Acetylderivate (s. u.). Das leicht lösliche Oxim bildet hellgelbe Nadeln aus Alkohol; zersetzt sich gegen 165°; giebt bei der Acetylirung nur das bei 141—142° schmelzende Acetylderivat. Beide Oxime liefern bei der Reduction Chlor-Amino-m-Kresol, bei der Einwirkung von Salpetersäure Chlor-Dinitro-m-Kresol.

Acetylderivate $C_9H_8O_3NCl = CH_3.C_6H_2Cl(:NO.C_2H_3O):O$. Schwer lösliches Product. Dicke, bernsteingelbe Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 158—159°. Unlöslich in Wasser. Giebt bei der Verseifung ausschliesslich schwer lösliches Oxim (s. o.). — Leicht lösliches Product. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 141—142°. Giebt bei der Verseifung ausschliesslich leicht lösliches Oxim (K., T., *A.* **303**, 17).

3- oder 4-Chlortoluchinonoxim(5) $C_7H_6O_2NCl = CO\lessdot{}^{C(CH_3):CH}_{CCl=CH}\gtrdot C:N.OH$ oder $CO\lessdot{}^{C(CH_3):CH}_{CH=CCl}\gtrdot C:N.OH$. *B.* Aus Toluchinon-m-oxim-Dichlorid (Spl. Bd. II, S. 425) durch siedenden, verdünnten Alkohol (Oliveri-Tortorici, *G.* **27** II, 575). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159° (unter plötzlicher Zersetzung).

x-Chlortoluchinonoxim(2) $C_7H_6O_2NCl = CH_3.C_6H_2Cl(:NOH)(:O)$. *B.* Aus Toluchinon-o-oxim-Dichlorid (Spl. Bd. II, S. 431) durch siedenden, verdünnten Alkohol (O.-T., *G.* **27** II, 579). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—148°.

Benzoylderivat des x-Chlortoluchinonoxims(2) $C_{14}H_{10}O_3NCl$. *B.* Beim Kochen des Dichlorids vom Benzoylderivat des Toluchinonoxims(2) (S. 265) mit 75%igem Alkohol (Morgan, *Am.* **22**, 407). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 185—193° (je nach der Schnelligkeit des Erhitzens).

***1¹,3,4,6-Tetrachlortoluchinon** $C_7H_2O_2Cl_4 = CH_2Cl.C_6Cl_3O_2$ *(S. 358, Z. 4 v. o.).* Schmelzp.: 266—270° (Richter, *B.* **34**, 4296).

4-Bromtoluchinonoxime(2) $C_7H_6O_2NBr = CH_3.C\lessdot{}^{C(:N.OH).CH}_{CH\text{---}CO}\gtrdot CBr$. *B.* Entsteht in zwei stereoisomeren Modificationen bei der Oximirung des 4-Bromtoluchinons (Hptw. Bd. III, S. 358) (Kehrmann, Rust, *A.* **303**, 25).

Schwer lösliche Modification. Braungelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 186°. Ziemlich löslich in Alkohol.

Leicht lösliche Modification. Feine, hellgelbe Nädelchen. Zersetzt sich bei 178—180°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Beide Formen geben durch Kochen mit HNO_3 Trinitro-m-Kresol.

Benzyläther $C_{14}H_{12}O_2NBr = CH_3.C_6H_2Br(:NO.C_7H_7)(:O)$. *B.* Aus α-Benzylhydroxylamin und 4-Bromtoluchinon in zwei stereoisomeren Modificationen (K., R., *A.* **303**, 32).

Schwerer lösliche Form. Feine, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 95—96°.
Leichter lösliche Form. Dicke, orangegelbe Prismen. Schmelzp.: 80—81°. Triklin (DUPARC, PEARCE).
Beide geben bei der Reduction dasselbe Bromamino-m-Kresol.
Acetylderivate $C_9H_8O_3NBr = CH_3.C_6H_2Br(:NO.C_2H_3O)(:O)$. Schwer lösliche Modification. Bernsteingelbe Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 166—167°. — Leicht lösliche Modification. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 131—132° (K., R., *A.* **303**, 27).
Benzoylderivat des x-Bromtoluchinonoxims(2) $C_{14}H_{10}O_3NBr = CH_3.C_6H_2Br(:NO.CO.C_6H_5)(:O)$. *B.* Beim Kochen des Dibromids vom Benzoylderivat des Toluchinonoxims(2) (S. 265) mit 75%igem Alkohol (MORGAN, *Am.* **22**, 405). — Gelbes, krystallinisches Pulver aus Alkohol (prismatische Krystalle oder monokline Platten). Schmelzp.: 184°.
Benzoylderivat des x-Bromtoluchinonoxims(5) $C_{14}H_{10}O_3NBr = CH_3.C_6H_2Br(:NO.CO\,C_6H_5)(:O)$. *B.* Aus dem Dibromid des Benzoyl-Toluchinonoxims(5) (S. 266) durch Kochen mit Alkohol (BRIDGE, M., *Am.* **20**, 773). — Gemisch. Schmelzp: 155—170°.

***3,4,6-Tribromtoluchinon** $C_7H_3O_2Br_3 = CH_3.C_6Br_3O_2$ (*S. 358*). *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Thl. 2,3,6-Tribrom-5-Methyl-4-Oxybenzylalkohol mit 10 Thln. Salpetersäure (25%ig) (AUWERS, ZIEGLER, *B.* **29**, 2350). Durch Oxydation des 2-Methyl-4-Oxy-3,5,6-Tribrombenzaldehyds mit Salpetersäure (A., BURROWS, *B.* **32**, 3040). Durch Oxydation des 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-o-Xylylalkohols(1) mit verdünnter oder durch Oxydation seiner Diacetylverbindung mit conc. Salpetersäure (A., v. ERGGELET, *B.* **32**, 3033). Bei der Einwirkung von Salpetersäure der D: 1,4 auf Tetrabrom-m-Kresol (A., B., *B.* **32**, 3043). Durch Reduction des 1[1],3,4,6-Tetrabromtoluchinons (s. u.) mit Zinkstaub und Eisessig (A., HAMPE, *B.* **32**, 3015).

1[1],3,4,6-Tetrabromtoluchinon $C_7H_2O_2Br_4 = CH_2Br.C_6Br_3O_2$. *B.* Durch Erwärmen des bei 172° schmelzenden Diacetats oder des bei 60° schmelzenden Monoacetats des 2,5,6-Tribrom-4-Oxy-1,3-Xylylenglykols (Spl. Bd. II, S. 696, Z. 9 und 5 v. u.) mit Salpetersäure (AUWERS, HAMPE, *B.* **32**, 3015). — Goldgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 258—259°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, mässig in Eisessig, schwer in Alkohol Wird von Zinkstaub und Eisessig zum 3,4,6-Tribromtoluchinon (s. o.) reducirt. Beim Kochen mit HBr in Eisessig entsteht das entsprechende Tetrabromhydrotoluchinon.

1[1],1[1],3,4,6-Pentabromtoluchinon $C_7HO_2Br_5 = CHBr_2.C_6Br_3O_2$. *B.* Durch Erwärmen des 2-Dibromomethyl-4-Oxy-3,5,6-Tribrombenzaldehyds mit Salpetersäure (D: 1,4) (AUWERS, BURROWS, *B.* **32**, 3038). — Gelbe Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 160°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

S. 358, Z. 27 v. u. statt: „C_7H_4ClBrO" lies: „$C_7H_4O_2ClBr$".

4-Chlor-6-Nitro- oder 6-Chlor-4-Nitro-Toluchinon $C_7H_4O_4NCl = CH_3.C_6HCl(NO_2)O_2$. *B.* Aus 3-Chlorkresol(4) oder 3-Chlor-5-Nitrokresol(4) durch Salpetersäure (ZINCKE, *J. pr.* [2] **63**, 186). — Goldglänzende Nadeln oder Blättchen (aus Benzol und Petroleumäther). Schmelzp.: 128° (unter Zersetzung). Wird von Soda langsam, von Natronlauge schnell zersetzt. Giebt ein dunkelbraunrothes, schwer lösliches Anilid.

4-Brom-6-Nitro- oder 6-Brom-4-Nitro-Toluchinon $C_7H_4O_4NBr = CH_3.C_6HBr(NO_2)O_2$. *B.* Aus 3-Bromkresol(4) oder 3-Brom-5-Nitrokresol(4) durch Salpetersäure (ZINCKE, *J. pr.* [2] **63**, 186). — Schmelzp.: 135—136° (unter Zersetzung).
3,6-Dibrom-4-Nitro- oder 3,4-Dibrom-6-Nitro-Toluchinon $C_7H_3O_4NBr_2 = CH_3.C_6Br_2(NO_2)O_2$. *B.* Aus Dibromnitro-p-Kresol durch Salpetersäure (Z., *J. pr.* [2] **63**, 187). — Goldglänzende Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 175—180° (unter Zersetzung). Wird von Natronlauge zersetzt.

***4-Aminotoluchinondi-p-tolil** $C_{21}H_{21}N_3 = CH_3.C_6H_2(NH_2)(:N.C_7H_7)_2$ (*S. 359, Z. 12 v. o.*). Schmelzp.: 235°. Löslich in Alkohol. Liefert beim Kochen mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin Aminodi-p-toluidinotoluchinondi-p-tolil (S. 268) (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 1274).

*S. 360, Z. 14 v. o. statt: „B. **20**" lies: „B. **21**".*

4-Toluidinotoluchinonmono-p-tolil(2) $C_{21}H_{20}ON_2 = C_7H_7.NH.C_6H_2(CH_3)\lll^{O}_{N.C_7H_7}$ (zur Constitution vgl.: BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 4348). *B.* Beim Stehen der alkoholisch-schwefelsauren Lösung von 4-Toluidinotoluchinonditolil (s. u.) (B., *B.* **34**, 1274). — Dunkelbraunrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Aether. Durch Einwirkung von Hydroxylamin entsteht 4-Toluidinotoluchinonoxim(2) (S. 268). — $(C_{21}H_{20}ON_2.HCl)_2.PtCl_4$. Braunrothe, prismatische Krystalle.
4-Toluidinotoluchinondi-p-tolil $C_{28}H_{27}N_3 = CH_3.C_6H_2(NH.C_7H_7)(:N.C_7H_7)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Producten bei der Oxydation des p-Toluidins mit Chromsäure-

gemisch in möglichst conc. Lösung (B., *B.* **34**, 1274; vgl. PERKIN, *B.* **13**, 1874). — Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Alkohol. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Beim Stehen der alkoholisch-schwefelsauren Lösung der Verbindung entsteht das Monotolil(2) (S. 267).

4-Toluidinotoluchinonmonoxim(2) $C_{14}H_{14}O_2N_2 = HO.N{:}C\!<\!\begin{matrix}CH{:}C(NH.C_7H_7)\\C(CH_3)\text{———}CH\end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf 4-Toluidinotoluchinonmonotolil(2) (S. 267) (B., *B.* **34**, 4348). — Gelbrothe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 190°. Mässig löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Wässerige Alkalien lösen in der Hitze mit rother Farbe ohne Zersetzung. In conc. Salzsäure mit blauvioletter Farbe löslich.

4-Amino-3,6-Di-p-toluidinotoluchinondi-p-tolil $C_{30}H_{35}N_5 = CH_3.C(NH_2)(NH.C_7H_7)_2(:N.C_7H_7)_2$. *B.* Beim Kochen von Aminotoluchinonditolil (S. 267) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin (B., *B.* **34**, 1274). — Orangerothe Blättchen. Schmelzp.: 250° bis 251°. — $C_{35}H_{35}N_5.HCl$. Messinggelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 282°.

4-Oxytoluchinon $C_7H_6O_3 = CH_3.C_6H_2(OH)O_2$. *B.* Durch Oxydation von 2,4,5-Trioxytoluol (Spl. Bd. II, S. 619) in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 350). — Gelbe Blättchen (aus Benzol und dann Xylol). Schmelzp.: 142° (Zersetzung). Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe und stark saurer Reaktion. Giebt mit Alkalien zersetzliche, intensiv rothe Salze.

Acetat $C_9H_8O_4 = CH_3.C_6H_2(O.C_2H_3O)O_2$. Gelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 75—76° (TH., W., *A.* **311**, 351).

***3,6-Dioxytoluchinon** $C_7H_6O_4 = CH_3.C_6H(OH)_2O_2$ (*S. 361*). Beim Erwärmen mit salzsaurem o-Aminophenol entsteht Oxytoluphenoxazon (Hptw. Bd. IV, S. 411).

4-Methoxy-6-Oxytoluchinon $C_8H_8O_4 = CH_3.C_6H(OH)(O.CH_3)O_2$. *B.* Durch Eisenchlorid aus dem 4-Methyläther (Spl. Bd. II, S. 621) oder dem 4,6-Dimethyläther des 3-Amino-Methylphloroglucins (KONYA, *M.* **21**, 430; POLLAK, SOLOMONICA, *M.* **22**, 1008). — Ziegelrothe Nadeln (aus Chloroform), die bei 160° sublimiren und bei 186° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich in warmem Chloroform. Mit conc. Schwefelsäure entsteht eine blauviolette, mit Kalilauge eine violette Färbung.

2) ***Toluchinon(2,3)*** $CH_3.C\!<\!\begin{matrix}CO.CO\\CH.CH\end{matrix}\!>\!CH$. **Dioxim** $C_7H_8O_2N_2 = CH_3.C\!<\!\begin{matrix}C(:N.OH).C(:N.OH)\\CH\text{———}CH\end{matrix}\!>\!CH$. *B.* Aus 2,3-Dinitrosotoluol (Spl. Bd. II, S. 46) durch Reduction mit Hydroxylamin (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 46). — Gelbbraune Nadeln aus Wasser. Schmilzt gegen 140° unter Zersetzung. Leicht löslich in Aether und Eisessig, löslich in Benzol und Wasser.

Dioximanhydrid, 1,2,3-Toluylenfurazan $C_7H_6ON_2$ = [Strukturformel: Benzolring mit CH_3, $=N$, $>O$, $=N$]. *B.* Die alkalische Lösung des Dioxims (s. o.) wird mit Wasserdampf destillirt (Z., SCH., *A.* **307**, 46). — Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 44°.

4,5,6-Trichlortoluchinon(2,3) $C_7H_3O_2Cl_3 = CH_3.C_6Cl_3O_2$. *B.* Aus dem 4,5,6-Trichlor-Isohomobrenzkatechin (Spl. Bd. II, S. 577) durch HNO_3 in Eisessig (PRENNTZELL, *A.* **296**, 185). — Dunkelrothe Nadeln aus Benzin. Schmelzp.: 98°. Sehr leicht löslich in allen organischen Mitteln.

3) ***Toluchinon(3,4)*** $CH_3.C\!<\!\begin{matrix}CH.CO\\CH:CH\end{matrix}\!>\!CO$. **Dioxim** $C_7H_8O_2N_2 = CH_3.C_6H_3(:N.OH)_2$. *B.* Aus 3,4-Dinitrosotoluol (Spl. Bd. II, S. 46) und Hydroxylamin (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 43). — Gelbbraune Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 127—128° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Wasser.

1,3,4-Toluylenfurazan $C_7H_6ON_2$ = [Strukturformel: Benzolring mit CH_3, $=N$, $>O$, $=N$]. *B.* Durch Erhitzen der alkalischen Lösung des Dioxims (s. o.) und Destillation mit Wasserdampf (Z., SCH., *A.* **307**, 43). — Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 37°. Sehr leicht flüchtig.

2,5,6-Trichlortoluchinon(3,4) $C_7H_3O_2Cl_3 = CH_3.C_6Cl_3O_2$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf Homobrenzkatechin (Spl. Bd. II, S. 579) in Eisessig (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 532). Durch Behandlung des Trichlorhomobrenzkatechins (Spl. Bd. II, S. 580) mit HNO_3 (C.; BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 163). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 97—98° (C.); 103° (B., F.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung giebt beim Erwärmen mit schwefliger Säure Trichlorhomobrenzkatechin.

2,5,6-Tribromtoluchinon(3,4) $C_7H_3O_2Br_3 = (CH_3)^1C_6Br_3^{2,5,6}(:O)_2^{3,4}$. *B.* Durch Oxydation von Tribromhomobrenzkatechin mit HNO_3 (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 536). — Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 117—118°. Schweflige Säure liefert wieder Tribromhomobrenzkatechin.

Nitrotoluylenfurazan $C_7H_5O_3N_3 = CH_3.C_6H_2(NO_2)\langle\begin{smallmatrix}N\\N\end{smallmatrix}\rangle O$. *B.* Aus 1,3,4-Toluylenfurazan (S. 268) und Salpetersäure (D: 1,48) (DROST, *A.* **313**, 313). — Gelbliche Nadeln aus Benzin. Schmelzp.: 83°. Leicht löslich.

5-Oxytoluchinon(3,4)-Oxim(4) $CH_3.C_6H_2(OH)(:O)(:N.OH)$ *und gewisse Derivate desselben s.* **4-Nitrosoorcin**, *Spl. Bd. II, S. 581—582.*

Dibenzoylderivat $C_{21}H_{15}O_5N = (CH_3)^1C_6H_2(:N.O.C_7H_5O)^4(O.C_7H_5O)^5(:O)^3$. *B.* Aus *α*- und *β*-4-Nitrosoorcin (Spl. Bd. II, S. 582) mit Benzoylchlorid und Alkali (HENRICH, *M.* **18**, 169). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 157—158°. Schwer löslich in Aether, leicht in Benzol, Chloroform und Alkohol, löslich in Eisessig.

3. *Chinone $C_8H_8O_2$ (*S. 362—364*).

1) ***1-Aethylchinon(2,5)*** $C_2H_5.C_6H_3O_2$ (*S. 362*). **3,4,6-Tribrom-Aethylchinon** $C_8H_5O_2Br_3 = C_2H_5.C_6Br_3O_2$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Tetrabrom-4-Aethylchinol (S. 252) (ZINCKE, *B.* **34**, 255). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 118—120°.

2) ***1,2-Dimethylchinon(3,6), o-Xylo-p-chinon*** $(CH_3)_2C_6H_2O_2$ (*S. 362*). **Dichlordiimid** $C_8H_8N_2Cl_2 = (CH_3)_2C_6H_2(:NCl)_2$. *B.* Aus 3,6-Diamino-1,2-Xylol durch Chlorkalklösung in verdünnter Essigsäure (NÖLTING, THESMAR, *B.* **35**, 649). — Schwach gelbliche Nädelchen (aus verdünnter Essigsäure). Schmilzt bei 105,5°; zersetzt sich bei 130°. Leicht löslich in Aether, ziemlich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3) ***1,3-Dimethylchinon(2,5), m-Xylochinon*** $(CH_3)_2C_6H_2O_2$ (*S. 362—363*). **Dichlordiimid** $C_8H_8N_2Cl_2 = (CH_3)_2C_6H_2(:NCl)_2$. Gelbliche Nadeln. Schmilzt bei 112°. Zersetzt sich bei 175° (NÖLTING, THESMAR, *B.* **35**, 649).

4,6-Dioxy-m-Xylochinon $C_8H_8O_4 = (CH_3)_2C_6(OH)_2O_2$. *B.* Durch Oxydation von Aminodimethylphloroglucin-Chlorhydrat mit Eisenchlorid in Wasser bei 80°, bis die violette Farbe verschwindet (BRUNNMAYD, *M.* **21**, 9). — Rothe Blättchen. Schmilzt bei 167° unter Sublimation. Löslich in Aether und Alkohol, leicht löslich in siedendem Benzol. Löst sich in Alkali mit blauvioletter Farbe.

4-Methoxy-6-Oxy-1,3-Xylochinon(2,5) $C_9H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_6(O.CH_3)(OH)O_2$. *B.* Aus dem Chlorhydrat des Aminodimethylphloroglucinmonomethyläthers durch Eisenchlorid (BOSE, *M.* **21**, 1027). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). Schmelzpunkt: 116,5°.

4) ***1,4-Dimethylchinon(2,5), Phloron, p-Xylochinon*** $(CH_3)_2C_6H_2O_2$ (*S. 363 bis 364*). **Dichlordiimid** $C_8H_8N_2Cl_2 = (CH_3)_2C_6H_2(:NCl)_2$. Bräunliche Nadeln. Schmilzt bei 124°. Zersetzt sich bei 137° (NÖLTING, THESMAR, *B.* **35**, 649).

***Dimethylaminoanil** $C_{16}H_{18}ON_2 = O:C_6H_2(CH_3)_2:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 363, Z. 22 v. u.*). Monokline Tafeln (DUFET, *A. ch.* [7] **10**, 58).

***Dibromphloron** $C_8H_6O_2Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2O_2$ (*S. 363—364*). *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. 2,5-Dibrom-1,4-Dimethyl-3-Methylolphenol(6) mit 10 Thln. Salpetersäure (25%ig) auf dem Wasserbade (AUWERS, BAUM, *B.* **29**, 2341). Bei der Oxydation des Dibrompseudocumenolbromids oder des Bis-2,5-dibrom-p-xylo-p-oxybenzylsulfids mit HNO_3 (B., A., *B.* **29**, 2347). Aus der Diacetylverbindung des Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohols (1 g) in Eisessig (5 ccm) mittels Brom (2 ccm) im Sonnenlichte (A., SHELDON, *A.* **301**, 276). Aus dem alkaliunlöslichen Nitroderivat (Schmelzp.: 85—86°) $C_8H_6O_3NBr_3$ des Tribrom-p-Xylenols (Spl. Bd. II, S. 447) (A., RAPP, *A.* **302**, 165) durch Erwärmen mit Eisessig. Aus dem Oxyd $C_9H_8O_2Br_2$ (Spl. Bd. II, S. 454, Z. 4 v. o.) aus Tribrompseudocumylchinol, dessen Additionsproduct mit Acetylbromid (Spl. Bd. II, S. 454, Z. 16 v. o.) oder der Diacetylverbindung $C_{13}H_{14}O_5Br_2$ (Spl. Bd. II, S. 454, Z. 22 v. o.) in conc. essigsaurer oder alkoholischer Lösung mit conc. Schwefelsäure (A., SIGEL, *B.* **35**, 436). Durch Bromiren von p-Xylochinon mit überschüssigem Brom (TEICHNER, *B.* **35**, 2304). Durch Oxydation von Dibrom-p-Xylochinhydron (s. u.) mit CrO_3 in Eisessig (T., *B.* **35**, 2303). — Glasglänzende Tafeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 185—186° (A., R.).

Dibrom-p-xylochinhydron $C_{12}H_{14}O_4Br_4$. *B.* Beim Oxydiren von Dibrom-p-Xylohydrochinon bezw. Reduciren von Dibromphloron (s. o.) (T., *B.* **35**, 2303). Aus äquimolekularen Mengen von Dibrom-p-Xylohydrochinon und Dibromphloron in alkoholischer oder essigsaurer Lösung (T.). — Tief schwarze, im durchfallenden Licht rothbraune Nadeln (aus Essigester oder Eisessig). Schwarzbraune Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.:

171—172°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig. Dissociirt sich in heissem Alkohol oder Eisessig unter Bildung farbloser Lösungen. Die Schmelze und der Dampf sind gelb gefärbt. Wird von CrO_3 in Eisessig zu Dibromphloron oxydirt, von Zinkstaub in Eisessig zu Dibrom-p-Xylohydrochinon reducirt.

5) ***1,2-Dimethylchinon(4,5)*** $(CH_3)_2C_6H_2O_2$. **Dichlordiimid** $C_8H_8N_2Cl_2 = (CH_3)_2C_6H_2(:NCl)_2$. *B.* Man löst 4,5-Diamino-1,2-Xylol in Wasser und Essigsäure, versetzt bei 0° mit Chlorkalklösung und filtrirt den hellgelben Niederschlag rasch ab; die ätherische Lösung des Niederschlages wird mit K_2CO_3 und Thierkohle geschüttelt und im Vacuum verdampft (NÖLTING, THESMAR, *B.* **35**, 643). — Hellgelbe Nadeln aus Aether. Bräunt sich bei 70°, explodirt heftig bei 87°. Ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich an der Luft unter Schwarzfärbung. Löslich in conc. Schwefelsäure mit kirschrother Farbe. Verbindet sich in alkoholischer Lösung mit aromatischen Basen zu Farbstoffen.

6) ***1,3-Dimethylchinon(4,5)*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(O_2)^{4,5}$. **Dioxim** $C_8H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(:N.OH)_2$. *B.* Aus 4,5-Dinitroso-1,3-Xylol durch Reduction mittels Hydroxylamins (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 48). — Gelbbraune Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 142° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol und Wasser.

Dioximanhydrid, Xylylenfurazan $C_8H_8ON_2 = (CH_3)_2C_6H_2\langle\!\langle{N \atop N}\rangle O$. *B.* Die alkalische Lösung des Dioxims (s. o.) wird mit Wasserdampf destillirt (Z., SCH., *A.* **307**, 48). — Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 60°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

2,6-Dichlor-1,3-Dimethylchinon(4,5) $C_8H_6O_2Cl_2 = (CH_3)_2^{1,3}C_6Cl_2^{2,6}(O_2)^{4,5}$. *B.* Aus dem 1,3-Dimethyl-2,6-Dichlorbrenzkatechin durch HNO_3 in Eisessig (FRANCKE, *A.* **296**, 206). — Dunkelrothes, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 108°. Sehr leicht löslich in allen Mitteln, ausser Wasser. Wird durch Alkali blaugrün gefärbt, dann braun gelöst. Chlor wandelt in das entsprechende Dimethyltetrachlorcyclohexendion (Spl. Bd. I, S. 540) um.

4. *Chinone $C_9H_{10}O_2$ (*S. 364*).

2) ****1-Isopropylchinon(2,5)*** $(CH_3)_2CH.C_6H_3O_2$ (*S. 364*). **3,6-Dichlor-4-p-Toluidino-Isopropylchinon** $C_{16}H_{15}O_2NCl_2 = (CH_3)_2CH.C_6O_2Cl_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Dichlorthymochinon (S. 272) und p-Toluidin in Alkohol (BÖTERS, *B.* **35**, 1505). — Dunkelviolette Blättchen aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Lösung in conc. Schwefelsäure blau.

3,6-Dibrom-4-Anilino-Isopropylchinon $C_{15}H_{13}O_2NBr_2 = (CH_3)_2CH.C_6Br_2(NH.C_6H_5)O_2$. *B.* Durch kurzes Kochen von Dibromthymochinon (2 Mol.-Gew.) (S. 272) mit Anilin (3 Mol.-Gew.) in Alkohol (HOFFMANN, *B.* **34**, 1559). — Dunkelblaue Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 170°.

3,6-Dibrom-4-m-Toluidino-Isopropylchinon $C_{16}H_{15}O_2NBr_2 = (C_3H_7)(C_7H_7.NH)C_6O_2Br_2$. *B.* Aus Dibromthymochinon (S. 272) und m-Toluidin durch 20 Minuten langes Kochen in Methylalkohol (B., *B.* **35**, 1503). — Violette Blättchen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 171°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in Aceton. Lösung in conc. Schwefelsäure tiefblau.

3,6-Dibrom-4-p-Toluidino-Isopropylchinon $C_{16}H_{15}O_2NBr_2 = (C_3H_7)(C_7H_7.NH)C_6O_2Br_2$. *B.* Aus Dibromthymochinon (S. 272) und p-Toluidin durch kurzes Kochen in Alkohol (H., *B.* **34**, 1559). — Dunkelviolette Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 195°. Schwer löslich in Alkohol.

3,6-Dibrom-4-Anisidino-Isopropylchinon $C_{16}H_{15}O_3NBr_2 = (C_3H_7)(CH_3.O.C_6H_4.NH)C_6O_2Br_2$. Dunkelblauviolette Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 196° (B., *B.* **35**, 1503).

3-Brom-4,6-Di-o-toluidino-Isopropylchinon $C_{23}H_{23}O_2N_2Br = (CH_3.C_6H_4.NH)_2C_6O_2Br.C_3H_7$. *B.* In geringer Menge durch längeres Kochen von Dibromthymochinon (S. 272) mit o-Toluidin in Alkohol (B., *B.* **35**, 1506). — Dunkelviolette Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 131°.

3-Brom-4,6-Di-p-xylidino-Isopropylchinon $C_{25}H_{27}O_2N_2Br = [(CH_3)_2C_6H_3.NH]_2C_6O_2Br.C_3H_7$. *B.* Aus Dibromthymochinon (S. 272) und Xylidin in Alkohol (B., *B.* **35**, 1507). — Rothbraune, kupferglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Ligroïn. Lösung in conc. Schwefelsäure braunviolett. Liefert beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure 3,7-Diisopropyl-2,6-Dibrom-, mit Salzsäure dagegen 3,7-Diisopropyl-2,6-Dichlor-N,N'-Di-p-xylyldihydrophenazin-1,4,5,8-dichinon.

3,6-Dichlor-4-Oxy-Isopropylchinon $C_9H_8O_3Cl_2 = C_3H_7.C_6O_2Cl_2.OH$. *B.* Durch 3—4-stdg. Kochen von 3,6-Dichlor-4-p-Toluidino-Isopropylchinon (S. 270) mit rauchender alkoholischer Salzsäure (BOETERS, *B.* **35**, 1505). — Goldbroncefarbige Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol. Lösung in Alkalien dunkelviolett. — Ag. $C_9H_7O_3Cl_2$. Violette Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, etwas in Wasser, unlöslich in Aether.

Methyläther, 3,6-Dichlor-4-Methoxy-Isopropylchinon $C_{10}H_{10}O_3Cl_2 = C_3H_7.C_6O_2Cl_2.O.CH_3$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen des Silbersalzes vom 3,6-Dichlor-4-Oxy-Isopropylchinon (s. o.) mit CH_3J (B., *B.* **35**, 1506). — Goldgelbe Blättchen (aus Methylalkohol + Wasser). Schmelzp.: 83—84°.

3,6-Dibrom-4-Oxy-Isopropylchinon $C_9H_8O_3Br_2 = (CH_3)_2CH.C_6O_2Br_2.OH$. *B.* Durch Kochen des 3,6-Dibrom-4-Anilino (oder Toluidino- u. s. w.)-Isopropylchinons (S. 270) mit 20%iger alkoholischer Schwefelsäure (HOFFMANN, *B.* **34**, 1560; B., *B.* **35**, 1504). — Rothbraune Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Lösung in verdünnten wässerigen Alkalien und Ammoniak violettroth. — Ag. $C_9H_7O_3Br_2$. Rothe Nadeln (H.). — p-Toluidinsalz $C_9H_8O_3Br_2.C_7H_9N$. Ziegelrothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in Alkoholen (B). — p-Xylidinsalz $C_9H_8O_3Br_2.C_8H_{11}N$. Dunkelviolette Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 154° (B.).

Methyläther $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = (CH_3)_2CH.C_6O_2Br_2.O.CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen des Silbersalzes des 3,6-Dibrom-4-Oxy-Isopropylchinons (s. o.) mit CH_3J in Aether (H., *B.* **34**, 1561). — Gelbe Blättchen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 62—63°.

Aethyläther $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = (CH_3)_2CH.C_6O_2Br_2.O.C_2H_5$. *B.* Analog dem Meththyläther (s. o.) (H., *B.* **34**, 1561). — Goldgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 59—60°.

5) ***1,2,4-Trimethylchinon(5,6)*** $(CH_3)_3C_6HO_2$. **3-Chlorderivat** $C_9H_9O_2Cl = (CH_3)_3C_6ClO_2$. *B.* Aus dem Trimethylchlorbrenzkatechin durch HNO_3 (HODES, *A.* **296**, 218). — Dunkelrothe Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 96—97°.

5. *Chinone $C_{10}H_{12}O_2$ (*S. 364—369*).

4) ***1-Methyl-4-Methoäthylchinon(2,5), Thymochinon*** $(CH_3)_2CH.C_6H_2(CH_3)O_2$ (*S. 364—369*). *V.* In Oel von Monarda fistulosa (BRANDEL, KRÄMER; vgl. SCHIMMEL & Co., *C.* **1901** II, 1007). — *B.* Aus Thymohydrochinon durch Oxydation mittels p-Benzochinon (S. 255) (BILTRIS, *C.* **1898** I, 887; VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 553). — Molekulare Verbrennungswärme bei const. Druck: 1274,6 Cal. (V., *C. r.* **125**, 872). Addirt Chlor nicht, wird vielmehr substituirt unter Bildung von Monochlor- und Dichlor-Producten (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27** II, 582). Oxydirt Alkohol im Lichte unter Uebergang in Thymohydrochinon (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 96).

Phenothymochinon $C_{10}H_{12}O_2.2C_6H_5.OH$. *B.* Man vermischt die ätherischen Lösungen von 2 Mol.-Gew. Phenol und 1 Mol.-Gew. Thymochinon (BILTRIS, *C.* **1898** I, 887). — Rother Syrup, welcher unter 0° erstarrt.

***Thymochinonhydrochinonhemiacetal** $C_{16}H_{18}O_4 = C_{10}H_{12}O_2 + C_6H_4(OH)_2$ (*S. 365*). Schmelzp.: 138° (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 552).

S. 365, Z. 25 v. o. hinter „Bithymochinon" schalte ein: „(Vgl. Lagodzinski, Mateescu, B. **27**, *959.)".*

***Dimethylaminoanil des Thymochinons, Indothymol** $C_{18}H_{22}ON_2 = O:C_6H_2(CH_3)(C_3H_7):N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 365*). a) *2-Derivat (N = 2) (*S. 365, Z. 18 v. u.*) (*im Hptw. irrthümlich als 5-Derivat bezeichnet*). Monokline Prismen (DUFET, *Z. Kr.* **27**, 631).

b) *5-Derivat (N = 5) (*S. 365, Z. 14 v. u.*) (*im Hptw. irrthümlich als 2-Derivat bezeichnet*). Monoklin, undurchsichtig, auf zwei Flächen metallisch blau, auf den übrigen cantharidengrün (D., *Z. Kr.* **27**, 631).

Thymochinonmonoxim(2) $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(O)(:N.OH)$ *und Derivate s. Nitrosothymol, Hptw. Bd. II, S. 772 und Spl. Bd. II, S. 464—465.*

Thymochinonmonoxim(5) $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(O)(:N.OH)$ *und Derivate s. Nitrosocarvacrol, Hptw. Bd. II, S. 767 und Spl. Bd. II, S. 459—460.*

S. 365, Z. 7 v. u. statt: „$C_{10}H_{31}NC_2$" lies: „$C_{10}H_{13}O_2N$".

S. 365, Z. 1 v. u. statt: „Aminohydrothymochinon" lies: „Aminothymol".

***Thymochinondioxim** $C_{10}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(:N.OH)_2$ (*S. 366*). *B.* Aus Nitrosocarvacrol und Hydroxylamin in der Wärme (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **30** I, 534). — Zersetzt sich bei 235°. Liefert mit N_2O_4 sowie mit salpetriger Säure unter intermediärer Bildung eines Nitrats des Nitrosodiazocymols das p-Dinitrocymol.

***Chlorthymochinon** $C_{10}H_{11}O_2Cl = (CH_3)(C_3H_7)C_6HClO_2$ (*S. 366*). *Die beiden *Chlorthymochinone von Schniter (S. 366, Z. 15 u. 11 v. u.) waren vermuthlich nicht ein-*

heitlich. a) 6-Chlorthymochinon. *B.* Aus Dichlorthymol durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (KEHRMANN, KRÜGER, *A.* **310**, 99). — Gelbe, monokline (STROESCO, *Z. Kr.* **30**, 75) Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 39—40°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Ligroïn.

b) 3-Chlorthymochinon. *B.* Durch Oxydation von Dichlorcarvacrol mit Natriumbichromat und Eisessig (K., KR., *A.* **310**, 90). — Gelbe, rhombische (STR.) Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 41—42°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

6-Chlorthymochinonoxim(2) $C_{10}H_{12}O_2NCl$ *s. 2-Chlor-6-Nitrosothymol, Spl. Bd. II, S. 464.*

Benzoylderivat des 6-Chlorthymochinonoxims(2) $C_{17}H_{16}O_3NCl = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(:N.O.CO.C_6H_5)(:O)$. *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das in Natronlauge gelöste 6-Chlorthymochinonoxim(2) (vgl. oben) (K., KR., *A.* **310**, 103). — Citronengelbe, monokline (STROESCO, *Z. Kr.* **30**, 75) Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 126—127°.

3-Chlorthymochinonoxim(5) $C_{10}H_{12}O_2NCl$ *s. 3-Chlor-5-Nitrosocarvacrol, Spl. Bd. II, S. 459.*

Benzoylderivat des 3-Chlorthymochinonoxims(5) $C_{17}H_{16}O_3NCl = (CH_3)(C_3H_7)C_6HCl(:N.O.CO.C_6H_5)(:O)$. *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das in Natronlauge gelöste 3-Chlorthymochinonoxim(5) (vgl. oben) (K., K., *A.* **310**, 98). — Goldgelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 128—129°. Schwer löslich in kaltem Ligroïn.

* **Dichlorthymochinon** $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = (CH_3)(C_3H_7)C_6Cl_2O_2$ (*S. 366—367*). Verhält sich gegen Amine, wie Dibromthymochinon (s. u.) (BÖTERS, *B.* **35**, 1505).

***Bromthymochinon** $C_{10}H_{11}O_2Br = (CH_3)(C_3H_7)C_6HBrO_2$ (*S. 367*). a) *6-Bromthymochinon (*S. 367*). Orangegelbe Prismen (aus Ligroïn); monosymmetrisch. Schmelzpunkt: 146—147° (KEHRMANN, KRÜGER, *A.* **310**, 100).

* **6-Bromthymochinonoxim(2)** $C_{10}H_{12}O_2NBr = (CH_3)(C_3H_7)C_6HBr(:N.OH)(:O)$ (*S. 367, Z. 18 v. o.*). *Wahrscheinlich identisch mit Bromnitrosothymol, Hptw. Bd. II, S. 773, Z. 31 v.o.* Monosymmetrische Krystalle (K., KR., *A.* **310**, 101). Wird in fein vertheiltem Zustande durch verdünnte, kalte Salpetersäure (D: 1,1) zu Bromnitrothymol oxydirt (K., SCHÖN, *A.* **310**, 107).

***Acetylderivat des 6-Bromthymochinonoxims(2)** $C_{12}H_{14}O_3NBr = C_{10}H_{11}NBrO_2.C_2H_3O$ (*S. 367*). Goldgelbe, rhombische Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71—72° (K., KR., *A.* **310**, 102).

Benzoylderivat des 6-Bromthymochinonoxims(2) $C_{17}H_{16}O_3NBr = C_{10}H_{11}NBrO_2.C_7H_5O$. Orangegelbe, monokline Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 119—120° (K., KR., *A.* **310**, 103; STROESCO, *Z. Kr.* **30**, 75).

b) *3-Bromthymochinon (*S. 367*). *B.* Durch Oxydation von Dibromcarvacrol mit Chromsäure in Eisessiglösung (K., KR., *A.* **310**, 92). — Orangegelbe, monokline (STR.) Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 53—54°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3-Bromthymochinonoxim(5) $(CH_3)(C_3H_7)C_6HBr(:N.OH)(:O)$ *s. 3-Brom-5-Nitrosocarvacrol, Hptw. Bd. II, S. 767 und Spl. Bd. II, S. 460.*

Benzoylderivat des 3-Bromthymochinonoxims(5) $C_{17}H_{16}O_3NBr = C_{10}H_{11}NBrO_2.C_7H_5O$. *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das in Natronlauge gelöste 3-Bromthymochinonoxim(5) (vgl. oben) (K., KR., *A.* **310**, 98). — Goldgelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 130—131°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroïn.

***Dibromthymochinon** $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = (CH_3)(C_3H_7)C_6Br_2O_2$ (*S. 367*). Reagirt mit Methylenverbindungen in Natriumäthylatlösung unter Bildung intensiv gefärbter Lösungen. Bei kurzem Kochen der alkoholischen Lösung mit Arylaminen wird die Methylgruppe durch den Rest der Basen verdrängt; mit Anilin z B. entsteht so das 3,6-Dibrom-4-Anilino-Isopropylchinon (S. 270); manche Amine (z. B. o-Toluidin) bewirken auch ausserdem Austausch des zur Methylgruppe m-ständigen Bromatoms gegen den Aminrest; die aliphatischen Amine dagegen verdrängen beide Bromatome und nicht die Methylgruppe (HOFFMANN, *B.* **34**, 1558; BÖTERS, *B.* **35**, 1502).

***Jodthymochinon** $C_{10}H_{11}O_2J = (CH_3)(C_3H_7)C_6HJO_2$ (*S. 367—368*). a) *6-Jodthymochinon (*S. 367*). Granatrothe Krystalle (aus Ligroïn); monosymmetrisch. Schmelzpunkt: 61—62° (KEHRMANN, KRÜGER, *A.* **310**, 100).

***6-Jodthymochinonoxim(2)** $C_{10}H_{12}O_2NJ = (CH_3)(C_3H_7)C_6HJ(:NOH)(:O)$ (*S. 367*). Rhombisch aus Alkohol (STROESCO, *Z. Kr.* **30**, 75).

***Acetylderivat des 6-Jodthymochinonoxims(2)** $C_{12}H_{14}O_3NJ = C_{10}H_{11}NJO_2.C_2H_3O$ (*S. 367*). Orangegelbe, rhombische Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67—68° (K., KR., *A.* **310**, 103).

Benzoylderivat des 6-Jodthymochinonoxims(2) $C_{17}H_{16}O_3NJ = C_{10}H_{11}NJO_2.C_7H_5O$. Orangerothe, rhombische Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 144° (K., KR., *A.* **310**, 104).

b) *3-Jodthymochinon (*S. 368*). *B.* Man jodirt das Kaliumsalz der Carvacrol-p-Sulfonsäure (3 Mol.-Gew.) in schwefelsaurer Lösung mit einem Gemisch von KJ (2 Mol.-Gew.) und KJO_3 (1 Mol.-Gew.) und oxydirt die entstehende Jodcarvacrol-p-Sulfonsäure mittels schwefelsaurer Chromatlösung (K., KR., *A.* **310**, 93). — Granatrothe Tafeln (aus Ligroïn); monoklin (STROESCO, *Z. Kr.*, **30**, 75). Schmelzp.: 64—65°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Ligroïn und Benzol.

3-Jodthymochinonoxim(5) s. *3-Jod-5-Nitrosocarvacrol, Spl. Bd. II, S. 460.*

Benzoylderivat des 3-Jodthymochinonoxims(5) $C_{17}H_{16}O_3NJ = C_{10}H_{11}NJO_2.C_7H_5O$. *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das in Natronlauge gelöste 3-Jodthymochinonoxim(5) (vgl. oben) (K., KR., *A.* **310**, 99). — Orangegelbe, flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 144°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroïn.

***3,6-Bismethylaminothymochinon** $C_{12}H_{18}O_2N_2 = (CH_3.NH)_2C_6(CH_3)(C_3H_7)(:O)_2$ (*S. 368*). *B.* Durch Kochen von Dibromthymochinon (S. 272) mit Methylamin in Methylalkohol (BÖTERS, *B.* 35, 1507). — Sublimirt oberhalb 170° unter Zersetzung. Löst sich mit gelber Farbe in conc. Schwefelsäure.

S. 369, Z. 4 v. o. statt: „alkoholischer" lies: „alkalischer".

5) ***1,2,4,5-Tetramethylchinon(3,6), Durochinon*** $(CH_3)_4C_6(:O)_2$ (*S. 369*). *Darst.* Man leitet unter Erwärmen auf dem Wasserbade und unter 5 ccm Ueberdruck 10 Stunden CH_3Cl durch 300 g, mit 60 g $AlCl_3$ versetztes Pseudocumol, versetzt das Product mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Das erhaltene Durol wird fractionirt; den bei 180—200° siedenden Antheil (je 50 g) trägt man allmählich unter jeweiliger Kühlung in 600 g Salpetersäure (D: 1,52) ein und giesst das Product nach mehreren Stunden in Wasser. Man trägt dann je 50 g des ausgeschiedenen Dinitrodurols in die mit 200 ccm Alkohol versetzte Lösung von 450 g krystallisirtem Zinnchlorür in 500 ccm Salzsäure (D: 1,19) und erwärmt längere Zeit auf dem Wasserbade. Man zersetzt das ausgeschiedene und abfiltrirte Zinnchlorürdoppelsalz durch Natronlauge + Aether, schüttelt den ätherischen Auszug mit Salzsäure aus und oxydirt die vom Aether durch Erwärmen befreite salzsaure Lösung durch $FeCl_3$ (RÜGHEIMER, HANKEL, *B.* **29**, 2172). Der nach einiger Zeit abfiltrirte und getrocknete Niederschlag wird mit Aether extrahirt. — Beim Erhitzen mit Anilin auf 220° entsteht Durohydrochinon. Alkoholische Kalilauge erzeugt Bidurochinon (s. u.).

Bidurochinon $C_{20}H_{24}O_4 = \begin{matrix} CH_3.C.CO.C.CH_2-C(OH)-C(CH_3):C.CH_3 \\ CH_3.C.CO.C.CH_3 \quad C(CH_3):C(CH_3).CO \end{matrix}$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von 1 Thl. Durochinon mit 20 Thln. alkoholischer Kalilauge von 5—10% (R., H., *B.* **29**, 2180). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 202—203°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in alkoholischer Kalilauge mit violetter Farbe. Bei raschem Destilliren entsteht Durochinon. Wird von alkoholischer Salzsäure bei 100° nicht verändert. Bei der Reduction mit Zinkstaub + Eisessig entsteht Durohydrochinon (Spl. Bd. II, S. 586); mit Aluminiumamalgam + Alkohol entstehen Dihydrobidurochinon (s. u.) und eine Verbindung, deren Acetylderivat bei 235—238° schmilzt (R., H.).

Methyläther $C_{21}H_{26}O_4 = C_{20}H_{23}O_3.O.CH_3$. *B.* Analog dem Aethyläther (s. u.) (R., H., *B.* **29**, 2182). — Gelbe Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 126°.

Aethyläther $C_{22}H_{28}O_4 = C_{20}H_{23}O_3.O.C_2H_5$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen auf 100° von Bidurochinon (s. o.) mit alkoholischer Kalilauge und viel überschüssigem C_2H_5J (R., H.). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 128—130°.

Propyläther $C_{23}H_{30}O_4 = C_{20}H_{23}O_3.O.C_3H_7$. Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 116° (R., H.).

Acetylderivat $C_{22}H_{26}O_5 = C_{20}H_{23}O_3.C_2H_3O_2$. *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von Bidurochinon (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (R., H., *B.* **29**, 2183). — Krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 128—132°; verliert bei 120° ½ Mol. C_2H_6O und hat dann den Schmelzpunkt 133—134°. Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6 und schmilzt dann bei 97—100°, getrocknet bei 132°.

Benzoylderivat $C_{27}H_{28}O_5 = C_{20}H_{23}O_3.C_7H_5O_2$. *B.* Durch Eintragen von Benzoylchlorid zur Lösung von Bidurochinon (s. o.) in methylalkoholischem Kali (R., H., *B.* **29**, 2183). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 140—142°.

Dihydro-Bidurochinon $C_{20}H_{26}O_4$. *B.* Bei der Reduction von Bidurochinon (s. o.) mit Aluminiumamalgam und Alkohol (R., H., *B.* **29**, 2184). — Krystallinisch. Oxydirt sich an der Luft sehr leicht zu Bidurochinon.

Acetylderivat $C_{22}H_{28}O_5 = C_{20}H_{25}O_3.O.C_2H_3O$. *B.* Beim Kochen von Dihydrobidurochinon (S. 273) mit Essigsäureanhydrid (R., H.). — Schwach gelbe Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 153°.

5a. Di-tert.-butyl-p-Benzochinon $C_{14}H_{20}O_2 = (C_4H_9)_2C_6H_2(:O)_2$. *B.* Aus Hydrochinon (Spl. Bd. II, S. 571) und tert.-Butylchlorid (Spl. Bd. I, S. 35) in Gegenwart von $FeCl_3$ (Gurewitsch, *B.* **32**, 2427). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 150—151°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol.

C. *Chinone $C_nH_{2n-10}O_2$ (*S. 369*).

***5,6,7,8-(Ar-)Tetrahydro-(α-)1,4-Naphtochinon** $C_{10}H_{10}O_2 = \begin{array}{l}CH_2.CH_2.C.CO.CH\\ CH_2.CH_2.C.CO.CH\end{array}$ (*S. 369*). *B.* Aus Benzolazo-ar-Tetrahydro-α-naphtol (Hptw. Bd. IV, S. 1426) durch folgeweise Reduction mit $SnCl_2$ + HCl und Oxydation mit Chromsäuregemisch (Jacobson, Turnbull, *B.* **31**, 898). — Gelbe Nadeln aus Ligroïn.

Anilino-Tetrahydro-α-naphtochinon $C_{16}H_{15}O_2N = \begin{array}{l}CH_2.CH_2.C.CO.C.NH.C_6H_5\\ CH_2.CH_2.C.CO.CH\end{array}$. *B.* Aus 4-Amino-3-Anilino-Ar-Tetrahydro-α-naphtoläthyläther (Spl. Bd. II, S. 499) durch Oxydation mittels $FeCl_3$ (J., T., *B.* **31**, 903). — Braunrothe, metallischglänzende Flitter aus Alkohol. Schmelzp.: 164°. Sublimirt unter Bildung eines violetten Dampfes. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Aether, schwer in Ligroïn. Die Lösungen sind tiefroth gefärbt. Die Anfangs blaue Lösung in Natronlauge entfärbt sich bald unter Abscheidung eines rothen Niederschlags. Die blaue Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Erwärmen farblos, bei stärkerem Erhitzen roth.

D. *Chinone $C_nH_{2n-14}O_2$ (*S. 369—398*).

I. *Chinone $C_{10}H_6O_2$ (*S. 370—398*). ☞ *Bei Amino- und Oxy-Derivaten der Naphtochinone, welche die 1,2,4-Stellung der Substituenten besitzen, ist es häufig zweifelhaft, ob sie als Derivate des 1,4-Naphtochinons oder 1,2-Naphtochinons aufzufassen sind; vgl. z. B. die Formeln des Oxynaphtochinons S. 277. Man schlage daher in solchen Fällen beide Stellen nach.*

1) **α-Naphtochinon, Naphtochinon(1,4)* $\begin{array}{l}CH:CH.C.CO.CH\\ CH:CH.C.CO.CH\end{array}$ (*S. 370—389*). {*Darst.* .... 4-Amino-α-Naphtol .... (Liebermann, ...; Zincke, ...}: Russig, *J. pr.* [2] **62**, 31). — Molekulare Verbrennungswärme bei const. Druck: 1103,7 Cal. (Valeur, *Bl.* [3] **19**, 512). Verhalten gegen $FeCl_3$: Wichelhaus, *B.* **30**, 2200. Bei der Einwirkung flüssiger, salpetriger Säure entsteht α,γ-Diketohydrindennitrosit (S. 214) (J. Schmidt, *B.* **33**, 543). Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid + $ZnCl_2$ entsteht 1,2,4-Trioxynaphtalintriacetat (Spl. Bd. II, S. 626) (Thiele, Winter, *A.* **311**, 345). Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Natriummalonester grünblau (Liebermann, *B.* **31**, 2906). Aus α-Naphtochinon und Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843) in ätherischer Lösung entsteht ein weisser, nachdunkelnder Niederschlag, der sich beim Erhitzen mit Eisessig bis zur Lösung in 1,4-Diketonaphtodihydropyrazol (Spl. zu Bd. IV, S. 991) umwandelt (v. Pechmann, Seel, *B.* **32**, 2297). Condensirt sich in Eisessig + einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure mit Pyrogallol zum 2-Pyrogalloläther, mit α-Naphtol zum 2-α-Naphtoläther des 1,2,4-Trioxynaphtalins (Spl. Bd. II, S. 625) (Blumenfeld, Friedländer, *B.* **30**, 2565).

S. 370, Z. 15 v. o. statt: „γ-Naphtalidinsulfonsäure" lies: „1,4-Naphtylaminsulfonsäure".

α-Naphtochinondichlordiimid $C_6H_4(:NCl)_2$ *s. Hptw. Bd. III, S. 372, Z. 25 v. u. und Spl. Bd. III, S. 275.*

*α-Naphtolblau, p-Dimethylaminoanil des α-Naphtochinons $C_{18}H_{16}ON_2 = O:C_{10}H_6:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 371*). {*B.* Beim .... Nitrosodimethylanilin ....; bei .... α-Naphtol} (Koechlin, Witt, D.R.P. 15915; *Frdl.* **I**, 283; {Möhlau, *B.* **16**, 2851)}. Modificationen dieses für die Darstellung analoger Körper typischen Verfahrens vgl.: D.R.P. 18628, 18903, 19231; *Frdl.* **I**, 282, 285, 287. {Beim Erwärmen von Dibrom-α-Naphtol ...., ... oder Natron} (Cassella & Co., D.R.P. 20850; *Frdl.* **I**, 286; {M.}, *B.* **16**, 2853).

α-Naphtochinonmonosemicarbazon $C_{11}H_9O_2N_3 = NH_2.CO.NH.N:C_{10}H_6:O$. Aus α-Naphtochinon und salzsaurem Semicarbazid (Thiele, Barlow, *A.* **302**, 330). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: ca. 247° (vorher Zersetzung). Unlöslich in Alkohol und Wasser. Giebt beim Spalten mit Alkalien glatt α-Naphtol.

α-Naphtochinonaminoguanidin $C_{11}H_{10}ON_4 = (NH:)(NH_2)C.NH:N.C_{10}H_6:O$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1223.*

α-Naphtochinonbisaminoguanidin $C_{12}H_{14}N_8 = (NH:)(NH_2)C.NH:N:C_{10}H_6:N.NH.C(:NH)(NH_2)$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1224.*

***2-Chlor-α-Naphtochinon** $C_{10}H_5O_2Cl = C_{10}H_5(O)_2^{1,4}Cl^2$ (*S. 371*). *B.* Aus α-Hydronaphtochinoncarbonsäure (Spl. Bd. II, S. 1082) durch $SnCl_4$ (Russig, *J. pr.* [2] **62**, 41). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 112°.

Oxim(4) $C_{10}H_5Cl(O)(:N.OH)$ *s. 2-Chlor-4-Nitrosonaphtol Hptw. Bd. II, S. 862.*

***Dichlornaphtochinon** $C_{10}H_4O_2Cl_2$ (*S. 372—373*). a) *2,3-Dichlor-1,4-Naphtochinon (*S. 372*). *Darst.* Durch Einleiten von Chlor in eine siedende Lösung von 1 Thl. α-Naphtochinon im zehnfachen Gew. Eisessig unter Zusatz von $^1/_2$ Thl. Jod; bei der Verwendung von 50%igem, naphtalinhaltigem Rohchinon sind nur 6 Gewichtstheile Eisessig zur Lösung erforderlich (Bertheim, *B.* **34**, 1554). — Reaction mit Natriummalonester u. s. w.: Michel, *B.* **33**, 2402.

S. 372, Z. 11 v. o. statt: „249" lies: „240".

***α-Naphtochinondichlordiimid** $C_{10}H_6N_2Cl_2 = C_{10}H_6(:NCl)_2$ (*S. 372*). *Darst.:* Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 74391; *Frdl.* **III**, 382. — Schmelzp.: 142—143°.

b) *x,x-Dichlor-α-Naphtochinon (*S. 372, Z. 19 v. u.*). Rothe Nadeln. Schmelzp.: 153°. Giebt mit Natriummalonester in Alkohol eine blaue Färbung (M., *B.* **33**, 2402).

***2-Brom-α-Naphtochinon** $C_{10}H_5O_2Br$ (*S. 373*). *B.* Durch Oxydation von 2,4-Dibromnaphtol(1) (Spl. Bd. II, S. 505) mit conc. Salpetersäure (Liebermann, Schlossberg, *B.* **32**, 548, 2097).

***Dibromnaphtochinon** $C_{10}H_4O_2Br_2$ (*S. 373*). b) *2,3-Dibrom-α-Naphtochinon (*S. 373*). Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf die Benzollösung entsteht 3-Brom-2-Oxynaphtochinon und dessen Aethyläther (S. 278) (Liebermann, *B.* **32**, 263). Färbt sich in alkoholischer Lösung mit Natriummalonester kornblumenblau (Li., *B.* **31**, 2905). Durch längere Einwirkung von Natriummalonsäureester entsteht Naphtochinon-Bismalonsäureester (Spl. Bd. II, S. 1230), von Natracetessigester Acetonylnaphtochinonessigsäureester (Spl. Bd. II, S. 1145) (Li., *B.* **33**, 576). Reagirt in Gegenwart von Natriumäthylat mit Acetondicarbonsäureester (Spl. Bd. I, S. 375) unter Bildung von Bromdiketodihydropentanthrendicarbonsäureester (Li., Lanser, *B.* **34**, 1550). Ueber die verschiedene Reactionsfähigkeit der beiden Bromatome im 2,3-Dibrom-α-Naphtochinon vgl.: Li., Schlossberg, *B.* **32**, 2098.

2,3-Dibromnaphtochinonoxim $C_{10}H_4Br_2(:O)(:N.OH)$ *s. 2,3-Dibrom-4-Nitrosonaphtol Hptw. Bd. II, S. 862.*

2,3-Dinitroso-α-Naphtochinon $C_{10}H_4O_4N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO.C.NO\\ \vdots\\ CO.C.NO\end{smallmatrix}$. *B.* Tetraketohydronaphtalindioxim wird mit Eisessig und Salpetersäure (D: 1,4) bis zur Lösung erhitzt (Zincke, Ossenbeck, *A.* **307**, 24). — Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 251°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, ziemlich leicht in heissem Benzol und Eisessig. Durch Erhitzen mit verdünnter Sodalösung entsteht eine Säure $C_{10}H_6O_5N_2$ (Spl. Bd. II, S. 984, Z. 16 v. o.).

Nitro-α-Naphtochinonoxime $NO_2.C_{10}H_5(:O)(:N.OH)$ *s. Nitrosonitronaphtol Spl. Bd. II, S. 506.*

***2-Anilinonaphtochinon** $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_5.NH.C_{10}H_5O_2$ (*S. 374*). *B.* Beim Stehen der alkalischen Lösung von 3-Phenylaminonaphtol(1) an der Luft (Friedländer, Rüdt, *B.* **29**, 1612).

***2-Anilinonaphtochinonanil(4)** $C_{22}H_{16}ON_2 = (C_6H_5.NH)^2C_{10}H_5(:O)^1(:N.C_6H_5)^4$ (*S. 374—375*). Liefert beim Schmelzen mit Anilin und dessen Chlorhydrat bei 130—160° Phenylrosindulin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 45370; *Frdl.* **II**, 203).

2-o-Nitro-p-oxyanilinonaphtochinon $C_{16}H_{10}O_5N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO.C.NH\cdot C_6H_3(NO_2).OH\\ \vdots\\ CO.CH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 2-Oxynaphtochinon(1,4) (S. 277) und 4-Amino-3-Nitrophenol beim Kochen mit 80%iger Essigsäure (Kehrmann, Gauhe, *B.* **30**, 2137). — Hellrothe Blättchen aus Eisessig.

2-m-Nitro-o'-oxyanilinonaphtochinon $C_{16}H_{10}O_5N_2$ = $C_6H_4<^{CO.C.NH.C_6H_3(NO_2)(OH)}_{CO.CH}$. *B.* Neben 2-Nitrophenonaphtoxazon aus 2-Oxynaphtochinon(1,4) (S. 277) und 2-Amino-4-Nitrophenol (K., G., *B.* **30**, 2133). — Rothe Nädelchen aus Eisessig. Zersetzt sich bei ca. 240°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol, leicht in Alkalien, fast unlöslich in Benzol, mit violetter Farbe unverändert löslich in conc. Schwefelsäure. Spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in die Natriumsalze der Componenten. — Natriumsalz $Na.C_{16}H_9O_5N_2$. Fast schwarze Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in conc. Na_2CO_3-Lösung.

2-p-Nitro-o-oxyanilinonaphtochinon $C_{16}H_{10}O_5N_2$ = $C_6H_4<^{CO.C.NH.C_6H_3(OH)(NO_2)}_{CO.CH}$. *B.* Neben 3-Nitrophenonaphtoxazon aus 2-Oxynaphtochinon(1,4) (S. 277) und 2-Amino-5-Nitrophenol (K., G., *B.* **30**, 2135). — Violette Blättchen aus Eisessig. Zersetzt sich gegen 270°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, leicht löslich, jedoch unter theilweiser Zersetzung in siedendem Nitrobenzol. Die rothvioletten Lösungen in Alkalien färben sich beim Erhitzen blutroth.

2-Benzylaminonaphtochinon $C_{17}H_{13}O_2N$ = $C_6H_4<^{CO.C.NH.CH_2.C_6H_5}_{CO.CH}$. *B.* Aus 2-Brom-α-Naphtochinon (S. 275) und Benzylamin (LIEBERMANN, SCHLOSSBERG, *B.* **32**, 2102). — Orangerothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 156°.

Naphtochinonaminosalicylsäure $C_{17}H_{11}O_5N$ = $C_6H_4<^{CO.C.NH.C_6H_3(OH)(CO_2H)}_{CO.CH}$. *B.* Durch Erwärmen von α-Naphtochinon mit 5-Aminosalicylsäure in Alkohol (A. FISCHER, SCHAAR-ROSENBERG, *B.* **32**, 83). — Gelbrothe, atlasglänzende Nadeln aus Eisessig, die bei 265° erweichen und bei 278° unter Entwickelung von CO_2 schmelzen. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol und Essigester. Lösung in conc. Schwefelsäure fuchsinroth, in Ammoniak und Soda bordeauxroth, in Natronlauge blau. Färbt chromgebeizte Wolle rothviolett.

5-Aminonaphtochinon $C_{10}H_7O_2N$ = $\begin{matrix} CH:CH—C.CO.CH \\ CH:C(NH_2).C.CO.CH \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation von 4,8-Diaminonaphtol(1) mit $FeCl_3$ in salzsaurer Lösung (FRIEDLÄNDER, *B.* **32**, 3530). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: ca. 180° (unter Zersetzung). Das Sulfat wird von Wasser unter Rothfärbung zerlegt.

5-Acetaminonaphtochinon $C_{12}H_9O_3N$ = $CH_3.CO.NH.C_{10}H_5O_2$. *B.* Durch Oxydation von 5-Acetamino-1,4-Dioxynaphtalin mit $K_2Cr_2O_7$ in verdünnter Schwefelsäure (GRÄBE, *B.* **32**, 2879). — Dunkelgelbe Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 162°.

2,5-Diaminonaphtochinon $C_{10}H_8O_2N_2$ = $C_{10}H_4O_2(NH_2)_2$ (vgl. KEHRMANN, STEINER, *B.* **33**, 3282). *B.* Durch Einwirkung von siedendem Wasser auf 2,5 Diaminonaphtochinonimid(4) (vgl. S. 277), neben 5-Amino-2-Oxynaphtochinon(1,4) (S. 278) (K., HABERKANT, *B.* **31**, 2422). — Dunkelrothe, tafelartige Krystalle aus Alkohol, die sich etwas oberhalb 200° zersetzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in kalten Alkalien, kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure mit dunkelrother Farbe. Wird von verdünnten Mineralsäuren mit orangerother Farbe unter Bildung ziemlich beständiger Salze gelöst.

2,7-Diaminonaphtochinon $C_{10}H_8O_2N_2$ = $(NH_2)_2C_{10}H_4O_2$. *B.* Neben 4,7-Diaminonaphtochinon(1,2) (S. 283) durch Kochen von 2,7-Diamino-1,4-Naphtochinonimid(4) (S. 277) mit Wasser und Extrahiren des Products mit kalter, 10%iger Natronlauge, wobei das β-Naphtochinonderivat in Lösung geht (K., St., *B.* **33**, 3287). — Violettstichig-chocoladenbraune Prismen aus Wasser. Schmelzp.: ca. 230°. In siedendem Wasser mit braunrother, in verdünnter Salzsäure mit orangegelber Farbe löslich. Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren entsteht 7-Amino-2-Oxynaphtochinon(1,4) (S. 278).

2,8-Diaminonaphtochinon $C_{10}H_8O_2N_2$ = $(NH_2)_2C_{10}H_4(:O)_2$. *B.* Neben viel 4,8-Diaminonaphtochinon(1,2) (S. 284), durch Kochen von 2,8-Diamino-1,4-Naphtochinonimid(4) (S. 277) mit Wasser (K., MISOLIN, *B.* **34**, 1227, 1232). — Rothbraune Kryställchen.

2,8-Bisacetaminonaphtochinon $C_{14}H_{12}O_4N_2$ = $(CH_3.CO.NH)_2C_{10}H_4(:O)_2$. *B.* Vgl. unter 4,8-Bisacetaminonaphtochinon(1,2) (S. 284). Das Gemisch von 4,8-Bisacetaminonaphtochinon(1,2) und 2,8-Bisacetaminonaphtochinon(1,4) wird in wenig Alkohol suspendirt und 10—12 Stdn. mit salzsaurem o-Aminodiphenylamin behandelt; hierdurch geht das β-Naphtochinonderivat als Azoniumverbindung in Lösung, während das 2,8-Bisacetaminonaphtochinon(1,4) als goldgelbes Krystallpulver zurückbleibt (K., M., *B.* **34**, 1230). — Braungelbe Blätter aus Eisessig. Schmelzp.: 225°. Lösung in conc. Schwefelsäure orangegelb.

***Anilinochlornaphtochinon** $C_{16}H_{10}O_2NCl = C_6H_5.NH.C_{10}H_4ClO_2$ (*S. 377*).
c) 5-Anilino-8-Chlornaphtochinon *s. Hptw. Bd. III, S. 372, Z. 11 v. u.*

***Anilinobromnaphtochinon** $C_{16}H_{10}O_2NBr = C_6H_5.NH.C_{10}H_4BrO_2$ (*S. 378*).

b) *2-Anilino-3-Bromnaphtochinon $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO.\ddot{C}Br\\CO.\ddot{C}.NH.C_6H_5\end{smallmatrix}$ (*S. 378, Z. 6 v. u.*). *B.* {.... (ZINCKE, SCHMIDT, ...}; vgl. LIEBERMANN, SCHLOSSBERG, *B.* **32**, 2099). — Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge violett.

2-Benzylamino-3-Bromnaphtochinon $C_{17}H_{12}O_2NBr = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO.\ddot{C}.NH.CH_2.C_6H_5\\CO.\ddot{C}Br\end{smallmatrix}$.
B. Aus 2,3-Dibrom-α-Naphtochinon (S. 275) und Benzylamin (L., SCH., *B.* **32**, 2102). — Orangerothe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 109°.

2-β-Naphtylamino-3-Bromnaphtochinon $C_{20}H_{12}O_2NBr = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO.\ddot{C}.NH.C_{10}H_7\\CO.\ddot{C}Br\end{smallmatrix}$.
B. Aus 2,3-Dibrom-α-Naphtochinon (S. 275) und β-Naphtylamin (L., SCH., *B.* **32**, 2101) — Rothbraune, mikroskopische Nadeln. Schmelzpunkt: gegen 182° (vgl. *B.* **33**, 607).

O NH₂ NH₂ NH

2,5-Diaminonaphtochinonimid(4): *s. Hptw. Bd. II, S. 866, Z. 26 v. u. u. Spl. Bd. II, S. 508.*

2,7-Diaminonaphtochinonimid(4) $C_{10}H_9ON_3 = C_{10}H_4O(:NH)(NH_2)_2$. *B.* Durch Einwirkung von $FeCl_3$ auf das salzsaure 2,4,7-Triamino-α-Naphtol in conc. wässeriger Lösung (KEHRMANN, HABERKANT, *B.* **31**, 2424). — *Darst.* Durch Reduction von 2,4,7-Trinitronaphtol(1) mit Sn + HCl, Ausfällen des Zinnes durch Zink, Durchleiten von Luft durch die mit Soda fast neutralisirte Flüssigkeit und Zerlegen des sich in dunkelgraubraunen Nadeln abscheidenden Zinkdoppelsalzes mit Ammoniak (K., STEINER, *B.* **33**, 3287). — Orangerothe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser; ziemlich beständig. In conc. Salzsäure mit gelbbrauner Farbe unter Bildung eines zweisäurigen, durch Wasser zerlegbaren Salzes löslich. Liefert durch Kochen mit Wasser ein Gemisch von 2,7-Diaminonaphtochinon(1,4) (S. 276) und 4,7-Diaminonaphtochinon(1,2) (S. 283) (K., ST.). — Chlorhydrat. Dunkelbraune Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Die conc. Lösung ist schmutziggrün, die verdünnte schmutzigviolett gefärbt. Lösung in englischer Schwefelsäure braunroth. — Jodhydrat. Violetter, krystallinischer Niederschlag. — Platinsalz $(C_{10}H_9ON_3.HCl)_2PtCl_4$. Fast schwarze Nadeln. Kaum löslich in Wasser.

2,8-Diaminonaphtochinonimid(4) $C_{10}H_9ON_3 = (NH_2)_2C_{10}H_4(:O)(:NH)$. *B.* Durch Einwirkung von Luft auf die mittels Zinks von Zinn befreite Reductionsflüssigkeit, welche bei der Behandlung einer alkoholischen Suspension des 2,4,8-Trinitro-α-Naphtols mit Zinn + Salzsäure entsteht, und Zerlegen des sich abscheidenden chocoladenfarbenen Zinkdoppelsalzes mit Salzsäure (K., MISOLIN, *B.* **34**, 1226). — Orangegelbe Nadeln. Zerfällt durch Kochen mit Wasser unter Entwickelung von Ammoniak in ein Gemisch von viel 4,8-Diaminonaphtochinon(1,2) (S. 284) und kleineren Mengen 2,8-Diaminonaphtochinon(1,4) (S. 276). — $C_{10}H_9ON_3.HCl$. Rothbraune, verfilzte Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelblich-blutrother Farbe, wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt.

S. 380, Z. 9, 12 u. 14 v. o. statt: „C_9H_6BrNO" lies: „$C_9H_6ONBr_2$".
S. 380, Z. 14 v. o. statt: „+ Br_2" lies: „+ Br".

***Oxnaphtochinon** $C_{10}H_6O_3 = HO.C_{10}H_5O_2$ (*S. 380—381*).
S. 380, Z. 21 v. o. statt: „1,5- oder 1,8-" lies: „1,5-".
*S. 380, Z. 22—23 v. o. streiche den Passus: „Beim Stehen .... B. **25**, 1659".*

b) *2-Oxynaphtochinon(1,4) [bezw. 4-Oxynaphtochinon(1,2)] (*S. 381, Z. 7 v. o.*)
$C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO.C(OH)\\CO.\ddot{C}H\end{smallmatrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO-CO\\C(OH):\dot{C}H\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 1,2-Dioxynaphtalin-4-Sulfonsäure in alkalischer Lösung durch Luftoxydation (BAYER & Co., D.R.P. 70867; *Frdl.* **III**, 503). Durch Behandeln von β-Naphtochinonsulfonsäure(4) (S. 286) mit conc. Schwefelsäure (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 100703; *C.* **1899** I, 766). Beim Stehen von α-Naphtochinon mit wässerigem Alkali an der Luft (KOWALSKI, *B.* **25**, 1659). — *Darst.* Man lässt die Lösung von frisch verseiftem Trioxynaphtalintriacetat in gekühlte (0°), überschüssige, schwefelsaure Bichromatlösung unter Umrühren eintropfen (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 347). — Vereinigt sich in Gegenwart von Natriumacetat mit Diazokörpern zu Oxynaphtochinon-3-Azokörpern (KEHRMANN, GOLDENBERG, *B.* **30**, 2125).

Acetat $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_5O_2(O.CO.CH_3)$. *B.* Aus Oxynaphtochinon (s. o.) und Acet-

anhydrid bei Gegenwart von etwas conc. Schwefelsäure oder Chlorzink (TH., W., *A.* **311**, 347). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°.

***Oxynaphtochinonimidoxim** $C_{10}H_5(:N.OH)(OH)(:NH)$ und ***4-Amino-β-Naphtochinonoxim(2)** $C_{10}H_5(:N.OH)(:O)(NH_2)$ (*S. 382, Z. 25 v. o.*). Zur Constitution der beiden Modificationen vgl.: KEHRMANN, MATIS, *B.* **31**, 2417).

***Chloroxynaphtochinon** $C_{10}H_5O_3Cl = HO.C_{10}H_4O_2Cl$ (*S. 382—383*). a) *3-Chlor-2-Oxynaphtochinon (*S. 382—383*). **3-Chlor-2-Oxynaphtochinon-Methylimid(4)** *s. Hptw. Bd. III, S. 390, Z. 1 v. u.*

* **3-Chlor-2-Oxynaphtochinonanil (4)** $C_{16}H_{10}O_2NCl = C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}C.OH \\ C(:N.C_6H_5)\ddot{C}Cl\end{matrix}$ (*S. 383, Z. 17 v. o.*). *B.* Aus 3-Chlor-4-Bromnaphtochinon(1,2) (S. 282) und Anilin in Alkohol (HIRSCH, *B.* **33**, 2413). — Tiefbraune, goldglänzende Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 250—252°.

* **3-Brom-2-Oxynaphtochinon** $C_{10}H_5O_3Br = C_6H_4<\begin{matrix}CO.CBr \\ CO.\ddot{C}.OH\end{matrix}$ (*S. 383—384*). *B.* Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf 2,3-Dibrom-α-Naphtochinon (S. 275) in Benzollösung (LIEBERMANN, *B.* **32**, 263). Durch kurzes Kochen von 2-Anilino-3-Bromnaphtochinon (S. 277) mit conc. wässeriger Kalilauge (L., SCHLOSSBERG, *B.* **32**, 2099). — $Ba(C_{10}H_4O_3Br)_2 + 4H_2O$. Orangefarbene Nadeln aus Wasser. Wird durch 20-stdg. Erhitzen auf 160—165° wasserfrei, erscheint dann roth und ist sehr hygroskopisch.

Aethyläther $C_{12}H_9O_3Br = C_6H_4<\begin{matrix}CO.CBr \\ CO.\ddot{C}.O.C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf 2,3-Dibrom-α-Naphtochinon (S. 275) in Benzol, neben 3-Brom-2-Oxy-α-Naphtochinon (s. o.) (L., *B.* **32**, 263). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 118°. Liefert mit Malonester Brom-α-Naphtochinonmalonester (Spl. Bd. II, S. 1180).

S. 384, Z. 28 v. u., die Formeln müssen lauten: $C_{10}H_6JNO_3 + 2H_2O = C_{10}H_5JO_2:N.OH + 2H_2O$.

***3-Nitro-2-Oxynaphtochinon** $C_{10}H_5O_5N = C_6H_4<\begin{matrix}CO.C.OH \\ CO.\ddot{C}.NO_2\end{matrix}$ (*S. 384*). *Darst.*: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 100611; *Frdl.* **V**, 174. — Durch Einwirkung auf Phenylhydrazinsulfonsäure entsteht ein gelber Farbstoff (A.-G. f. A., D.R.P. 102071; *C.* **1899** I, 1231).

Anil *s. Hptw. Bd. III, S. 392, Z. 8 v. o.*, **p-Bromanil** *s. Hptw. Bd. III, S. 392, Z. 19 v. o.*, **Tolile** *s. Hptw. Bd. III, S. 394, Z. 24 v. o.*

* **3-Anilino-2-Oxynaphtochinon** $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CO.C.OH \\ CO.\ddot{C}.NH.C_6H_5\end{matrix}$ (*S. 385, Z. 10 v. o.*). *B.* Aus Tetraketotetrahydronaphtalin, (S. 279) und Anilin in Eisessig (ZINCKE, OSSENBECK, *A.* **307**, 22).

* **3-Acetamino-2-Oxynaphtochinon** $C_{12}H_9O_4N = HO.C_{10}H_4O_2.NH.C_2H_3O$ (*S. 385, Z. 26 v. u.*). *B.* Durch Zufügen von Säure zur Lösung von 4-Methylamino- oder 4-Chlor-3-Acetaminonaphtochinon(1,2) (S. 283, 284) in warmer, verdünnter Natronlauge (KEHRMANN, ZIMMERLI, *B.* **31**, 2407, 2409).

5-Amino-2-Oxynaphtochinon $C_{10}H_7O_3N = C_{10}H_4O_2(OH).NH_2$ (vgl. KEHRMANN, STEINER, *B.* **33**, 3282). *B.* Durch Einwirkung von siedendem Wasser auf 2,5-Diaminonaphtochinon(1,4)-Imid(4) (Spl. Bd. II, S. 508), neben 2,5-Diaminonaphtochinon (S. 276) (KEHRMANN, HABERKANT, *B.* **31**, 2422). — *Darst.*: K., ST. — Dunkelrothe, glitzernde, schwach metallglänzende Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 221°. Löslich in Alkalien mit dunkelblutrother Farbe unter Bildung beständiger Salze. Die braunrothe Lösung in englischer Schwefelsäure entfärbt sich auf Wasserzusatz und scheidet dann das Chinon ab. Die orangegelben Salze mit Mineralsäuren werden von Wasser zerlegt.

Diacetylderivat $C_{14}H_{11}O_5N$. *B.* Durch kurzes Kochen von 5-Amino-2-Oxynaphtochinon (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (K., H., *B.* **31**, 2423). — Orangegelbe Krystallkörner.

7-Amino-2-Oxynaphtochinon $C_{10}H_7O_3N = (NH_2)(OH)C_{10}H_4O_2$. *B.* Durch Kochen von 2,7-Diamino-1,4-Naphtochinonimid(4) (S. 277) mit Wasser bis zur Lösung, Zufügen von verdünnter Natronlauge, Kochen, bis die gelbbraune Flüssigkeit fuchsinroth geworden ist, und Neutralisiren mit Essigsäure (K., STEINER, *B.* **33**, 3288). — Braunrothe Kryställchen.

8-Amino-2-Oxynaphtochinon $C_{10}H_7O_3N = (NH_2)(OH)C_{10}H_4O_2$. *B.* Durch Kochen von 2,8-Diamino-1,4-Naphtochinonimid(4) (S. 277), 4,8-Diaminonaphtochinon(1,2) (S. 284) oder 2,8-Diaminonaphtochinon(1,4) (S. 276) mit verdünnter Natronlauge (K., MISOLIN, *B.* **34**, 1227). — Metallisch grün glänzende, dunkelbraune Nadeln aus Alkohol. Sublimirt bei 225° unter theilweiser Zersetzung. Schwer löslich in siedendem Wasser,

leicht in Alkohol und Eisessig mit ponceaurother Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure goldgelb, in Alkalien rothgelb.

8-Acetamino-2-Oxynaphtochinon $C_{12}H_9O_4N = (CH_3.CO.NH)(OH)C_{10}H_4O_2$. *B.* Durch 12-stdg. Stehenlassen des 8-Amino-2-Oxynaphtochinons (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (K., M., *B.* **34**, 1228). — Dunkelbraune Nadeln aus Wasser. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung gegen 200°. Ziemlich löslich in heissem Wasser und Alkohol mit kirschrother, in Alkalien mit orangerother Farbe.

***Dioxynaphtochinon** $C_{10}H_6O_4 = (HO)_2C_{10}H_4O_2$ (*S. 385—386*). a) *2,3-Dioxy-α-Naphtochinon (bezw. 3,4-Dioxy-β-Naphtochinon), Isonaphtazarin $C_6H_4<\begin{matrix}CO.C.OH\\ \ddot{}\\ CO.C.OH\end{matrix}$ (*S. 385—386*). *B.* Beim Erwärmen von 4,4-Dichlor-1,2,3-Triketotetrahydronaphtalin mit Vitriolöl (Zincke, Noack, *A.* **295**, 17). — *Darst.* β-Naphtochinon (aus 300 g Orange II) (S. 281) wird mit Wasser (800 ccm) verrieben, worauf man eine Chlorkalklösung, die ca. 4% HClO enthält, eintröpfelt, bis alles gelöst ist; dann wird essigsauer gemacht, 5 ccm verdünnte Salzsäure zugegeben und zum Sieden erhitzt (Z., Ossenbeck, *A.* **307**, 12). — Braune Blättchen aus Eisessig, rothe Nadeln aus Toluol. Schmelzp.: 280°. Die blaue Lösung in Alkali wird beim Stehen farblos unter Bildung von Phenylglyoxylcarbonsäure. Durch vorsichtige Reduction entsteht Tetraoxynaphtalin, durch energische Reduction 1,2,3-Trioxynaphtalin. Durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure oder Chlor entsteht Tetraketotetrahydronaphtalin (s. u.).

Monoacetat $C_{12}H_8O_5 = C_{10}H_4O_2(OH).O.C_2H_3O$. *B.* Aus Isonaphtazarin (s. o.) und Acetylchlorid (Z., O., *A.* **307**, 13). — Orangefarbene Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 172°. Schwer löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol.

***Diacetat** $C_{14}H_{10}O_6 = C_{10}H_4O_2(O.C_2H_3O)_2$ (*S. 386*). *B.* Aus Isonaphtazarin (s. o.) und Essigsäureanhydrid (Z., O., *A.* **307**, 13). — Fast weisse Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt: 105°. Leicht löslich in heissem Eisessig, Alkohol und Benzol.

Tetraketotetrahydronaphtalin $C_{10}H_4O_4 + 2H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CO.CO\\ \vdots\\ CO.CO\end{matrix} + 2H_2O$. *B.* Isonaphtazarin (s. o.) wird mit ½ Thl. Wasser und 2,5 Thln. Eisessig übergossen, mit 2 Thln. Salpetersäure (D: 1,2) versetzt, worauf man mit Chlor sättigt und nach einigen Stunden ohne Erwärmen verdunstet (Z., O., *A.* **307**, 19). — Farblose Prismen aus Salpetersäure (D: 1,2). Schmelzp.: 135° (unter Uebergang in Isonaphtazarin). Ziemlich leicht löslich in den meisten Solventien, schwer in Benzol. Die Lösungen zersetzen sich beim Stehen. Giebt mit Eisessig und Anilin 3-Anilino-2-Oxynaphtochinon (S. 278), mit o-Phenylendiamin das Naphtodiphenazin, mit Phenylhydrazin hauptsächlich Isonaphtazarin. Durch Erwärmen mit Salpetersäure erhält man Phtalsäure.

Dioxim des Tetraketotetrahydronaphtalins $C_{10}H_6O_4N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO.C:NOH\\ \vdots\\ CO.C:NOH\end{matrix}$. *B.* Die wässerige Lösung von Tetraketotetrahydronaphtalin (s. o.) wird mit salzsaurem Hydroxylamin einige Zeit gekocht (Z., O., *A.* **307**, 22). — Weisse Blättchen. Schmelzpunkt: 228°. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln. Giebt mit o-Phenylendiamin Naphtodiphenazin.

Diacetylderivat des Dioxims $C_{14}H_{10}O_6N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO.C:NO.C_2H_3O\\ \vdots\\ CO.C:NO.C_2H_3O\end{matrix}$. *B.* Aus dem Dioxim (s. o.) mit Acetylchlorid (Z., O., *A.* **307**, 23). — Nadeln (aus Aceton und Benzol) Schmelzp.: 160° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol und Benzol.

Diketonaphtofurazan $C_{10}H_4O_3N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO.C:N\\ \vdots\\ CO.C:N\end{matrix}>O$. *B.* Tetraketotetrahydronaphtalin-Dioxim (s. o.) wird mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht (Z., O., *A.* **307**, 23). — Gelbliche Prismen. Schmelzp.: 198°. Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Benzol, Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser.

b) *5,6-Dioxynaphtochinon, Naphtazarin $\begin{matrix}CH.CO.C.C(OH):C.OH\\ \ddot{} \qquad \ddot{} \\ CH.CO.C.CH \quad CH\end{matrix}$ (*S. 386*). *B.* Entsteht aus 1,8-Dinitronaphtalin durch Erhitzen mit Schwefelsäure und reducirenden Substanzen und nachheriges Kochen mit verdünnten Säuren (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 76922; *Frdl.* **IV**, 344). Entsteht auch durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf die schwefelsaure Lösung von 1,8-Dinitronaphtalin und darauf folgendes Kochen mit verdünnten Säuren (B. A.- u. S., D.R.P. 79406; *Frdl.* **IV**, 345). — *Darst.* Durch Eintragen von in conc. Schwefelsäure gelöstem 1,5-Dinitronaphtalin zu einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure (40% Anhydrid) (Bayer & Co., D.R.P. 71386,

77330; *Frdl.* III, 271; **IV**, 346). Durch Behandlung von 1,5-Dinitronaphtalin mit schwach rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart poröser Körper, wie Kieselguhr (Oesinger & Co., D.R.P. 84892; *Frdl.* **IV**, 347). — Wird durch Braunstein und Schwefelsäure zu Naphtopurpurin (s. u.) oxydirt (Jaubert, *C. r.* **129**, 684). Giebt mit Schwefel und Schwefelalkalien bei Gegenwart von Chlorzink einen rothvioletten Baumwollfarbstoff, der mit Metallsalzen ein echtes Schwarz liefert (Höchster Farbw., D.R.P. 119248; *C.* **1901** I, 807). Condensirt sich leicht mit aromatischen Aminen zu schwarzen Farbstoffen, die sich leicht sulfuriren lassen und auch durch Behandeln mit Sulfiten oder Bisulfiten der Alkalien wasserlösliche Verbindungen liefern (B. A.- u. S., D.R.P. 101152, 101525; *C.* **1899** I, 1056). Ueber die wasserlöslichen Verbindungen mit Bisulfiten („Naphtazarin S") vgl. B. A.- u. S., D.R.P. 41518; *Frdl.* I, 570.

S. 386, Z. 7 v. o. statt: „1851" lies: „1861".
S. 386, Z. 10 v. o. statt: „Nadeln" lies: „Natronlauge".
S. 386, Z. 11 v. o. statt: „2334" lies: „2234".

***Diacetat** $C_{14}H_{10}O_6 = O_2C_{10}H_4(O.C_2H_3O)_2$ (*S. 386*). *B.* Aus Naphtazarin (S. 279) beim Eintragen in ein Gemisch von Acetanhydrid und etwas Schwefelsäure oder eine Lösung von $ZnCl_2$ in Acetanhydrid (Thiele, Winter, *A.* **311**, 348). — Durch längere Einwirkung von Essigsäureanhydrid mit etwas Schwefelsäure entsteht Pentaoxynaphtalin-Pentaacetat.

S. 386, Z. 20 v. u. statt: Naphtazarindichlorid(3,4) lies: „Naphtazarindichlorid(2,3)".
S. 386, Z. 17 v. u. hinter: „Aether" schalte ein: „und Ligroïn".

e) 6,7-Dioxynaphtochinon $\begin{matrix} CH.CO.C.CH:C.OH \\ \vdots \quad\quad \vdots \quad\quad \vdots \\ CH.CO.C.CH:C.OH \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation von 4-Amino-1,6,7-Trioxynaphtalin mit $FeCl_3$ (Friedländer, Silberstein, *C.* **1902** I, 934). — Rothbraune Prismen aus Alkohol. In Soda mit violetter, in Natronlauge mit grüner, beim Erwärmen verschwindender Farbe löslich. Färbt Metallbeizen fast nicht an.

Diacetat $C_{14}H_{10}O_6 = O_2C_{10}H_4(O.C_2H_3O)_2$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 65—67° (F., S.).

***Trioxynaphtochinon** $C_{10}H_6O_5 = (HO)_3C_{10}H_3O_2$ (*S. 387*). b) Naphtopurpurin, [5,6,8(?)-Trioxy-α-Naphtochinon]. *B.* Naphtazarin (S. 279) wird mit MnO_2 und H_2SO_4 oxydirt (Jaubert, *C. r.* **129**, 684). Beim Erhitzen von 1,5-Dinitronaphtalin (Spl. Bd. II, S. 99) mit conc. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure auf 200—300° (neben anderen Producten (Bayer & Co., D.R.P. 82574; *Frdl.* **IV**, 347; D.R.P. 127766; *C.* **1902** I, 340). — Braunrothe Nadeln. Schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig mit kirschrother, in Alkalien und Ammoniak mit fuchsinrother Farbe. Mit Thonerde gebeizte Baumwolle wird carminroth, Wolle in saurem Bade braun gefärbt. Durch Condensation mit primären aromatischen Aminen entstehen Farbstoffe, deren Sulfonsäuren bordeauxroth bis violettblau färben (B. & Co.).

c) 2,5,6- oder 2,7,8-Trioxynaphtochinon (Oxynaphtazarin). *B.* Durch Oxydation von Pentaoxynaphtalin (vgl. Spl. Bd. II, S. 634 dessen Acetat) (Thiele, Winter, *A.* 311, 349). — Rothes, krystallinisches Pulver (aus Xylol). Schmelzp.: 195°. Löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Alkalisalze sind schwer lösliche violette Niederschläge.

2-Acetaminonaphtochinon(1,4)-Sulfonsäure(7) $C_{12}H_9O_6NS = C_{10}H_4O_2(NH.CO.CH_3).SO_3H$. *B.* Durch Einwirkung von $FeCl_3$ oder salpetriger Säure auf Triacetyl-2,4-Diaminonaphtol(1)-Sulfonsäure(7) (Spl. Bd. II, S. 518) (Gaess, *B.* **32**, 236). — Na. $C_{12}H_8O_6NS + 3H_2O$. Gelbrothe Nadeln, die bei ca. 160° wasserfrei werden. Leicht löslich in heissem Wasser. Geht beim Kochen mit Soda oder verdünnter Schwefelsäure in 2-Oxynaphtochinon(1,4)-Sulfonsäure(7) (vgl. S. 281) über. Liefert beim Kochen mit o-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung das o-Phenylendiaminsalz der 2-Aminonaphtochinon(1,4)-Sulfonsäure(7) (Spl. zu Bd. IV, S. 554). — $Ba(C_{12}H_8O_6NS)_2 + {}^1/_2H_2O$. Goldgelbe Nädelchen. Sehr wenig löslich in heissem Wasser.

2(?)-Anilinonaphtochinon(1,4)-Sulfonsäure(7) $C_{16}H_{11}O_5NS = C_{10}H_{14}O_2(NH.C_6H_5).SO_3H$. *B.* Das Anilinsalz entsteht durch Kochen des Natriumsalzes der 2-Oxynaphtochinon(1,4)-Sulfonsäure(7) (S. 286) mit Anilin in wässeriger, alkoholischer oder essigsaurer Lösung (G., *B.* 32, 238). — $Ba(C_{16}H_{10}O_5NS)_2$. Feurigroth. — **Anilinsalz** $C_{16}H_{11}O_5NS.C_6H_7N$. Feurigrothe, mikroskopische, sechsseitige Blättchen (aus sehr verdünntem Ammoniak).

2(?)-Aminonaphtochinonimidsulfonsäure(7) *s. Spl. Bd. II, S. 518.*

***2-Oxynaphtochinon(1,4)-Sulfonsäure(3?)** $C_{10}H_6O_6S = C_{10}H_4O_2(OH)(SO_3H)$ (*S. 388*). *B.* Durch Behandeln von 2-Oxynaphtochinon(1,4) (S. 277) mit rauchender Schwefelsäure (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 99759; *Frdl.* **V**, 174). Bei der Einwirkung auf Phenylhydrazinsulfonsäure entsteht ein orangegelber Farbstoff (A.-G. f. A., D.R.P. 101918; *Frdl.* **V**, 501). Durch Einwirkung auf das Hydrazin aus Aminonaphtoldisulfon-

säure H entsteht ein gelblichrother Farbstoff (A.-G. f. A., D.R.P. 102070; *Frdl.* **V**, 501). — Das Mononatriumsalz bildet glänzende, schwach gelblich gefärbte Blättchen. Leicht löslich in kochendem, schwer in kaltem Wasser. Auf Zusatz von Natronlauge zur kalten, wässerigen Lösung scheidet sich das Dinatriumsalz in gelben Krystallen aus.

2-Oxynaphtochinon(1,4)-Sulfonsäure(6) $C_{10}H_6O_6S = C_{10}H_4O_2(OH)(SO_3H)$. *B.* Durch Behandeln von β-Naphtochinon-Disulfonsäure(4,6) (S. 286) mit conc. Schwefelsäure (A.-G. f. A., D.R.P. 100703; *C.* **1899** I, 766). — Braunrothe Krystallnadeln. Leicht löslich in Wasser. Die Salze sind in Wasser ebenfalls leicht löslich.

2-Oxynaphtochinon(1,4)-Sulfonsäure(7) *s. S. 286.*

Ueber **Naphtazarinsulfonsäuren** vgl.: Höchster Farbw., D.R.P. 116866; *C.* **1901** I, 153.

2) ***β-Naphtochinon, Naphtochinon(1,2)*** $C_6H_4<\begin{matrix}CO.CO\\CH:CH\end{matrix}$ (*S. 389—398*). *Darst.* Man löst 50 g salzsaures 1-Aminonaphtol(2) (Spl. Bd. II, S. 525) in 2 L. Wasser mit 60 g conc. Schwefelsäure, filtrirt und versetzt mit einer filtrirten Lösung von 85 g $Na_2Cr_2O_7$ in 250 ccm Wasser (Russig, *J. pr.* [2] **62**, 56; vgl. auch Paul, *Z. Ang.* **1897**, 24). — In conc. Schwefelsäure grün löslich. Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 1111,3 Cal. (Valeur, *Bl.* [3] **19**, 512). Wird von $FeCl_3$ in wässeriger Lösung zu Di-β-naphtochinonoxyd (S. 285) oxydirt (Wichelhaus, *B.* **30**, 2199). Geht bei der Einwirkung von Alkalibisulfiten in 1,2-Dioxynaphtalin-4-Sulfonsäure (Spl. Bd. II, S. 594) (Bayer & Co., D.R.P. 70867; *Frdl.* **III**, 503), bei der Einwirkung von thioschwefelsauren Salzen in 1,2-Dioxynaphtalin-4-Thiosulfonsäure (Spl. Bd. II, S. 626) über (B. & Co., D.R.P. 71314; *Frdl.* **III**, 504). Beim Erhitzen der grünen Lösung in conc. Schwefelsäure tritt unter SO_2-Entwickelung Farbenumschlag ein unter Bildung von Farbstoffen, welche ungebeizte Wolle grünblau bis braun färben (v. Heyden Nachf., D.R.P. 113336; *C.* **1900** II, 655). Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Vitriolöl oder von Chlorzink entsteht 1,2,4-Trioxynaphtalintriacetat (Spl. Bd. II, S. 626) (Thiele, Winter, *A.* **311**, 345). Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Natriummalonester roth (Liebermann, *B.* **31**, 2906). Condensation mit p-Aminodimethylanilinthiosulfonsäure (Spl. Bd. II, S. 475) zu einem Thiazinfarbstoff: Bayer & Co., D.R.P. 86717; *Frdl.* **IV**, 456. Ueberführung des Condensationsproductes mit p-Aminodimethylanilin in einen Thiazinfarbstoff durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Schwefel: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 83269; *Frdl.* **IV**, 462; vgl. auch D.R.P. 83967; *Frdl.* **IV**, 464. Condensirt sich in Eisessig, unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, mit Pyrogallol zum 4-Pyrogalloläther, mit α-Naphtol zum 4-Naphtoläther, mit Resorcin zum 4-Resorcinäther des 1,2,4-Trioxynaphtalins (Spl. Bd. II, S. 625) (Blumenfeld, Friedländer, *B.* **30**, 2567). Giebt mit Aminooxycarbonsäuren der Benzol-, Toluol- oder Naphtalin-Reihe beizenfärbende Chinonimidfarbstoffe (v. Heyden, D.R.P. 119863; *C.* **1901** I, 1028).

Monoureïd des β-Naphtochinons $C_{11}H_8O_2N_2 = O:C_{10}H_6<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CO$. *B.* Aequimolekulare Mengen von Harnstoff und β-Naphtochinon werden 24 Stunden in Eisessiglösung gekocht (Grimaldi, *G.* **27** I, 235). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 162—163°.

N-Dinitroderivat $C_{11}H_6O_6N_4 = O:C_{10}H_6<\begin{matrix}N(NO_2)\\N(NO_2)\end{matrix}>CO$? *B.* Durch Erwärmen des Ureïds mit Salpetersäure (s. o.) (D: 1,48) (G., *G.* **27** I, 236). — Gelbe Nadeln. Löslich in kaltem Eisessig, schwer löslich in Alkohol.

Diureïd des β-Naphtochinons $C_{12}H_{10}O_2N_4 = CO<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C_{10}H_6<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CO$. *B.* 1 Thl. Naphtochinon und 3 Thle. Harnstoff werden im Oelbade auf 200° erhitzt (G., *G.* **27** I, 237). — Weisse Substanz. Löslich in conc. Schwefelsäure und aus dieser Lösung durch Wasser unverändert fällbar.

N-Dinitroderivat $C_{12}H_8O_6N_6 = CO<\begin{matrix}N(NO_2)\\N(NO_2)\end{matrix}>C_{10}H_6<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CO$? *B.* Durch Behandlung des Diureïds (s. o.) mit Salpeterschwefelsäure (G., *G.* **27** I, 239). — Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol.

β-Naphtochinonmonosemicarbazon $C_{11}H_9O_2N_3 = NH_2.CO.NH.N:C_{10}H_6:O$. *B.* Aus β-Naphtochinon und salzsaurem Semicarbazid (Thiele, Barlow, *A.* **302**, 330). — Goldgelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 184°. Spaltung mit Alkalien liefert α-Naphtol.

β-Naphtochinonaminoguanidin $C_{11}H_{10}ON_4 = NH_2.(NH:)C.NH.N:C_{10}H_6:O$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1223.*

Oxime des β-Naphtochinons *s. Hptw. Bd. III, S. 395—396 u. Spl. Bd. III, S. 284—285.*

***3,4-Dichlornaphtochinon(1,2)** $C_{10}H_4O_2Cl_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO.CO\\CCl:CCl\end{matrix}$ (*S. 390*). Wird von Natriumäthylat in 3-Chlor-4-Aethoxynaphtochinon(1,2) (S. 284) übergeführt (HIRSCH, *B.* **33**, 2414). — Bei der Einwirkung auf Natriummalonester u. s. w. wird das 4-Chloratom ausgetauscht.

***Dibrom-β-Naphtochinon** $C_{10}H_4O_2Br_2$ (*S. 391*). a) *3,4-Dibromnaphtochinon(1,2) $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CO\\CBr:CBr\end{matrix}$ (*S. 391, Z. 16 v. o.*). Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Natriummalonester blaugrün; durch Essigsäure wird dann eine Substanz gefällt, die aus Alkohol in orangerothen Nadeln krystallisirt (LIEBERMANN, *B.* **31**, 2905).

b) 4,6-Dibromnaphtochinon(1,2) $C_6H_3Br<\begin{matrix}CO-CO\\CBr:CH\end{matrix}$. *B.* Durch Diazotiren von 1,4,6-Tribrom-2-Naphtylamin (Spl. Bd. II, S. 331) in Salzsäure und Kochen mit viel Wasser (CLAUS, JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 15). — Orangefarbene Nädelchen oder Blättchen aus Petroleumäther. Schwärzt sich bei 120—130°, schmilzt bei ca. 200° unter völliger Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Bräunt sich am Licht. Wird durch Alkalien oder Ammoniak nicht gelöst, sondern in der Hitze verharzt. Schweflige Säure reducirt erst bei 120—130° zum 4,6-Dibrom-1,2-Dioxynaphtalin (Spl. Bd. II, S. 593).

3-Chlor-4-Bromnaphtochinon(1,2) $C_{10}H_4O_2ClBr = C_6H_4<\begin{matrix}CO-CO\\CBr:CCl\end{matrix}$. *B.* Durch Zufügen von 4 g Brom zu einer Lösung von 5 g 3-Chlornaphtochinon(1,2) (Hptw. Bd. III, S. 390) in 90 ccm Eisessig und sofortiges Eingiessen der rothen Lösung in 300 ccm siedendes Wasser (HIRSCH, *B.* **33**, 2412). — Broncefarbene Blättchen aus Eisessig. Schmelzpunkt: 181,5°.

***3-Nitronaphtochinon(1,2)** $C_{10}H_5O_4N = C_{10}H_5(NO_2)O_2$ (*S. 391*). *Darst.* An Stelle von 45 g (*im Hptw. ist irrthümlich 450 g angegeben*) Salpetersäure (D: 1,4), wie früher vorgeschlagen, wendet man auf 10 g Naphtochinon besser nur 20 g an; Ausbeute: 85% (ZINCKE, NOACK, *A.* **295**, 12 Anm.). — Giebt durch Einwirkung von Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung 3-Nitro-1,2-Dioxynaphtalin (Spl. Bd. II, S. 593).

S. 392, Z. 14 v. o. statt: „**Nitrotetrahydronaphtochinon**" *lies:* „**Nitrotetrahydronaphtochinonanilid**".

3-Acetaminonaphtochinon(1,2) $C_{12}H_9O_3N = C_{10}H_5O_2.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 3-Acetamino-1,2-Dioxynaphtalin (Spl. Bd. II, S. 593) mittels schwefelsaurer $Na_2Cr_2O_7$-Lösung unter Kühlung (KEHRMANN, ZIMMERLI, *B.* **31**, 2406). — Dunkelbraunrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 214—216°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig mit dunkelblutrother Farbe. Reagirt mit NH_3 und Monaminen leicht unter Ersatz des Wasserstoffatoms in Stellung 4.

***4-Anilinonaphtochinon(1,2)** oder **2-Oxynaphtochinon(1,4)-Anil(4)** $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CO-CO\\C(.NH.C_6H_5):CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C.OH\\C(:N.C_6H_5).CH\end{matrix}$ (*S. 392, Z. 28 v. o.*). Condensation mit o-Aminodiphenylamin und analogen Basen bezw. deren Sulfonsäuren zu Rosindulinfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 79564, 79953; *Frdl.* **IV**, 437—441.

***Toluidinonaphtochinon** $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CO-CO\\C(.NH.C_7H_7):CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C.OH\\C(:N.C_7H_7).CH\end{matrix}$ (*S. 393*). a) *o-Derivat (*S. 393, Z. 16 v. u.*). Verwendung für Rosindulinfarbstoffe: B. A.- u. S., D.R.P. 79954; *Frdl.* **IV**, 441.

***4-Acetaminonaphtochinon(1,2)** $C_{12}H_9O_3N = C_{10}H_5O_2.NH.C_2H_3O$ (*S. 394*). *B.* Beim Versetzen der wässerigen Lösung des durch Reduction des entsprechenden Azofarbstoffes erhaltenen 2-Aminonaphtacetols $NH_2.C_{10}H_5(OH).NH.C_2H_3O$ mit überschüssigem $FeCl_3$ (WITT, DEDICHEN, *B.* **29**, 2951). — Orangerothe, goldschimmernde Nadeln (aus etwas verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 220°. Liefert bei der Condensation mit salzsaurem Phenyl-o-Naphtylendiamin ein Gemisch von Acetamino-Phenyldinaphtazoniumchlorid und Acetamino-Phenylisodinaphtazoniumchlorid (KEHRMANN, SUTHERST, *B.* **32**, 940).

5-Acetaminonaphtochinon(1,2) $C_{12}H_9O_3N = CH_3.CO.NH.C_{10}H_5O_2$. *B.* Durch Oxydation von 5-Acetamino-1-Aminonaphtol(2) (Spl. Bd. II, S. 526) in verdünnter, wässeriger Lösung mit einer Lösung von Kaliumdichromat in Schwefelsäure (K., DENK, *B.* **33**, 3298). — Ziegelrothe Nädelchen aus Chloroform. Schmelzp.: 150—160° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig und Benzol mit orangerother Farbe.

Liefert mit o-Phenylendiamin hellgelbe Nädelchen eines Azins, mit Phenyl-o-Phenylendiamin ein Gemisch von 7-Acetamino-Phenylnaphtophenazoniumchlorid und 8-Acetamino-Phenylisonaphtophenazoniumchlorid.

6-Acetaminonaphtochinon(1,2) $C_{12}H_9O_3N = CH_3.CO..NH.C_{10}H_5O_2$ (vgl. K., RAVINSON, *B.* **32**, 929). *B.* Durch Oxydation von 1,6-Bisacetaminonaphtol(2) (Spl. Bd. II, S. 526) mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eisessig (K., MATIS, *B.* **31**, 2414). — Dunkelrothe Krystalle aus Eisessig. Zersetzt sich bei 180°. Englische Schwefelsäure löst mit schmutziggrüner, nach dem Verdünnen mit Wasser hellgrüner Farbe. Ziemlich leicht zersetzlich. Condensirt sich mit salzsaurem o-Aminodiphenylamin zu 7-Acetamino-Phenylisonaphtophenazoniumchlorid (K., R., *B.* **32**, 928).

7-Acetaminonaphtochinon(1,2) $C_{12}H_9O_3N = CH_3.CO.NH.C_{10}H_5O_2$. *B.* Durch Oxydation des 7-Acetamino-1 Aminonaphtols(2) (Spl. Bd. II, S. 526) mit $K_2Cr_2O_7$ + verdünnter Schwefelsäure (K., WOLFF, *B.* **33**, 1540). — Fast schwarze, lange Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: ca. 224° (unter Zersetzung). Schwer löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig mit blutrother Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure grün, auf Wasserzusatz gelbbraun. Liefert, mit Phenyl-o-Phenylendiamin in Alkohol durch HCl condensirt, vorwiegend 6-Acetamino-Phenylisonaphtophenazoniumchlorid neben nur wenig 9-Acetamino-Phenylnaphtophenazoniumchlorid (K., W., *B.* **33**, 1543).

3-Acetamino-4-Aminonaphtochinon(1,2) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = C_{10}H_4O_2(NH_2).NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Zufügen von conc. wässerigem Ammoniak zur siedenden, alkoholischen Lösung des 3-Acetaminonaphtochinons(1,2) (S. 282) (KEHRMANN, ZIMMERLI, *B.* **31**, 2408). — Chocoladefarbene Nädelchen. Schmelzp.: 222°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Die braungelbe Lösung in englischer Schwefelsäure färbt sich auf Wasserzusatz gelbroth.

3-Acetamino-4-Methylaminonaphtochinon(1,2) $C_{13}H_{12}O_3N_2 = C_{10}H_4O_2(NH.CH_3)(NH.CO.CH_3)$. *B.* Durch Zufügen 33%iger wässeriger Methylaminlösung zur Suspension von 3-Acetaminonaphtochinon(1,2) (S. 282) in Alkohol und $^1/_4$-stdg. Durchleiten von Luft (K., Z., *B.* **31**, 2409). — Dunkelrothbraune Kryställchen. Schmelzp.: 245—246°. Kaum löslich in Wasser und Alkohol. In warmer, verdünnter Natronlauge mit blutrother Farbe unter Bildung von 3-Acetamino-2-Oxynaphtochinon(1,4) (S. 278) löslich.

3-Acetamino-4-Anilinonaphtochinon(1,2) $C_{18}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_4O_2(NH.C_6H_5)(NH.CO.CH_3)$. *B.* Beim mehrstündigen Durchleiten von Luft durch die mit Anilin versetzte, alkoholische Lösung des 3-Acetaminonaphtochinons(1,2) (S. 282) (K., Z., *B.* **31**, 2410). — Schwarzbraune Kryställchen. Schmelzp.: ca. 308°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in siedendem Alkohol mit dunkelrother Farbe, ziemlich leicht in siedender Essigsäure. Geht beim längeren Kochen der Lösungen in N-Phenyl-μ-Methyl-Naphtimidazolchinon über.

3,4-Azimido-β-Naphtochinon $C_{10}H_5O_2N_3 = C_{10}H_4(N_3H)O_2$ = [Strukturformel: O, O, N, HN—N]. *B.* Entsteht bei Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsaures $\alpha\beta$-Diamino-β-Naphtohydrochinon oder besser durch Lösen desselben in Salpetersäure (D: 1,4), so lange noch leichte Lösung erfolgt (ZINCKE, NOACK, *A.* **295**, 25). — Orangerothe Täfelchen. Löslich in Alkali und kohlensaurem Natrium, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Eisessig.

4-Anilino-6-Acetaminonaphtochinon(1,2) $C_{18}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_4O_2(NH.CO.CH_3).NH.C_6H_5$. *B.* Beim etwa 1-stdg. Durchleiten von Luft durch die mit Anilin versetzte alkoholische Lösung des 6-Acetaminonaphtochinons(1,2) (s. o.) (K., MATIS, *B.* **31**, 2416). — Rothes Krystallpulver. Schmelzp.: 282° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol. In viel Eisessig mit kirschrother Farbe löslich. Mit hellrother Farbe in Natronlauge unter Salzbildung löslich. Aus der gelbbraunen Lösung in englischer Schwefelsäure durch viel Wasser unverändert fällbar. Bei der Condensation mit o-Aminodiphenylamin-Chlorhydrat entsteht ein Gemisch von 8-Acetamino-6-Anilino-Phenylnaphtophenazoniumchlorid mit 7-Acetamino-9-Anilino-Phenylisonaphtophenazoniumchlorid (K., SILBERSTEIN, *B.* **33**, 3301).

4,7-Diaminonaphtochinon(1,2) $C_{10}H_8O_2N_2 = (NH_2)_2C_{10}H_4O_2$. *B.* Neben 2,7-Diaminonaphtochinon(1,4) (S. 276) durch Kochen von 2,7-Diaminonaphtochinon(1,4)-Imid(4) (S. 277) mit Wasser, Extrahiren des Productes mit kalter 10%iger Natronlauge und Neutralisiren der Lösung mit Essigsäure (K., STEINER, *B.* **33**, 3287). — Schwarzviolette Prismen aus Wasser. Löslich in heissem Wasser und verdünnter Salzsäure mit violetter Farbe. Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren entsteht 7-Amino-2-Oxynaphtochinon(1,4) (S. 278).

4-Anilino-7-Acetaminonaphtochinon(1,2) $C_{18}H_{14}O_3N_2 = CH_3.CO.NH.C_{10}H_4O_2.NH.C_6H_5$. *B.* Aus 7-Acetaminonaphtochinon(1,2) (s. o.) und Anilin in Alkohol (K., WOLFF, *B.* **33**, 1541). — Braunrothe, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: ca. 280° (unter

Zersetzung). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Lösung in Natronlauge gelbbraun.

4,8-Diaminonaphtochinon(1,2) $C_{10}H_8O_2N_2 = (NH_2)_2C_{10}H_4O_2$. *B.* Neben kleineren Mengen 2,8-Diaminonaphtochinon(1,4) (S. 276), durch Kochen von 2,8-Diaminonaphtochinon(1,4)-Imid(4) (S. 277) mit Wasser (K., Misolin, *B.* **34**, 1227, 1232). — Dunkelrothe Nädelchen.

4,8-Bisacetaminonaphtochinon(1,2) $C_{14}H_{12}O_4N_2 = (CH_3.CO.NH)_2C_{10}H_4O_2$. *B.* 5 g des beim Kochen von 2,8-Diaminonaphtochinon(1,4)-Imid(4) (S. 277) mit Wasser entstehenden Gemisches von 4,8-Diaminonaphtochinon(1,2) (s. o.) und 2,8-Diaminonaphtochinon(1,4) (S. 276) werden mit 20%iger Salzsäure zum Brei verrieben und in der Kälte mit $SnCl_2$ reducirt; conc. Salzsäure fällt dann die Chlorhydrate der beiden Hydrochinone in Form hellgrauer Nädelchen aus. Dieselben werden mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat in die Tetraacetylderivate (Nadeln) übergeführt und letztere durch die berechnete Menge Natronlauge zu den Diacetylverbindungen verseift, welche mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ in essigsaurer Lösung oxydirt werden. Dem sich ausscheidenden Gemenge von 4,8-Bisacetaminonaphtochinon(1,2) und 2,8-Bisacetaminonaphtochinon(1,4) (S. 276) lässt sich das letztere durch Alkohol entziehen (K., M., *B.* **34**, 1230). — Rothe Blätter aus Eisessig. Schmelzp.: 240—245° (unter Zersetzung). Lösung in conc. Schwefelsäure orangeroth.

4-Chlor-3-Acetaminonaphtochinon(1,2) $C_{12}H_8O_3NCl = C_{10}H_5O_2Cl.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung schwefelsaurer Chromsäurelösung auf das aus 3-Acetaminonaphtochinon(1,2) (S. 282) und conc. Salzsäure in Eisessig entstehende Hydrochinonderivat (Kehrmann, Zimmerli, *B.* **31**, 2407). — Granatrothe Prismen aus Alkohol. Schmilzt bei ca. 170° unter Zersetzung. Wird von warmer, verdünnter Natronlauge mit blutrother Farbe gelöst. Auf Säurezusatz wird diese Lösung goldgelb und scheidet 3-Acetamino-2-Oxynaphtochinon(1,4) (S. 278) ab.

4-Oxynaphtochinon(1,2) $HO.C_{10}H_5O_2$ *s. 2-Oxynaphtochinon(1,4) Hptw. Bd. III, S. 381 u. Spl. Bd. III. S. 277.*

*** 7-Oxynaphtochinon(1,2)** $C_{10}H_6O_3 = HO.C_{10}H_5O_2$ *(S. 395).* *B.* Durch Oxydation von 1-Amino-2,7-Dioxynaphtalin (Nietzki, Knapp, *B.* **30**, 1123). — Braune Nadeln. Schmelzp.: 194°. Giebt beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin 7-Oxy-β-Naphtochinondioxim (S. 285).

3-Chlor-4-Aethoxy-Naphtochinon(1,2) $C_{12}H_9O_3Cl = C_6H_4<{CO—CO \atop C(O.C_2H_5)}>CCl$. *B.* Aus 3,4-Dichlornaphtochinon(1,2) (S. 282) und Natriumäthylat (Hirsch, *B.* **33**, 2414). Aus Tetrachlorketonaphtalin (Hptw. Bd. III, S. 171) und wässerig-alkoholischer Kalilauge (Zincke, *B.* **21**, 1042). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 149°.

5-Acetaminonaphtochinon(1,2)-Oxim(1) $C_{10}H_5(NH.C_2H_3O)(:O)(:N.OH)$ *s. Spl. Bd. II, S. 527.*

6-Amino-β-Naphtochinonmonoxim $C_{10}H_8O_2N_2 = C_{10}H_5O(:N.OH).NH_2$. *B.* Durch Kochen der 6-Acetylverbindung (s. u.) mit verdünnter Natronlauge (Kehrmann, Matis, *B.* **31**, 2417). — Fällt aus der alkalischen Lösung in rothen Nädelchen aus, die sich binnen kurzer Zeit in gelbe Krystalle umwandeln. Orangegelbe Blättchen aus Alkohol, die sich bei 190° zersetzen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Bildet mit verdünnten Mineralsäuren hellgelbe Salze, die von viel Wasser zerlegt werden.

6-Acetamino-β-Naphtochinonmonoxim $C_{12}H_{10}O_3N_2 = C_{10}H_5O(:N.OH).NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Acetaminonaphtochinon(1,2) (S. 283) mit 1½—2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin in wässeriger Lösung (K., M., *B.* **31**, 2416). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich bei 230°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Englische Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. — Natriumsalz. Goldgelbe Nadeln. Unlöslich in conc. Natronlauge.

7-Acetaminonaphtochinon(1,2)-Oxim(1) $C_{10}H_5(NH.C_2H_3O)(:O)(:N.OH)$ *s. Spl. Bd. II, S. 527.*

3-Oxynaphtochinon(1,2)-Oxim(2) *s. Oxim $C_{10}H_7O_3N$, Hptw. Bd. III, S. 276, Z. 18 v. u.*

7-Oxynaphtochinon(1,2)-Oxim(1) $HO.C_6H_3<{C(:N.OH).CO \atop CH=CH}$ *s. 1-Nitroso-2,7-Dioxynaphtalin, Hptw. Bd. II, S. 985 u. Spl. Bd. II, S. 598.*

β-Naphtochinonoxim(1)-Semicarbazon(2), Nitroso-β-naphtol-Semicarbazon $C_{11}H_{10}O_2N_4 = C_6H_4<{C(:N.OH).C:N.NH.CO.NH_2 \atop CH=CH}$. *B.* Aus Nitroso-$\beta$-Naphtol und salz-

saurem Semicarbazid (THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 332). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: ca. 189°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

β-Naphtochinonoxim(1)-Aminoguanidinderivat(2) $C_{11}H_{11}ON_5$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C(:N.OH).C:N.NH.C(:NH).NH_2\\ CH{=\!=}CH\end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1222, Z. 18 v. u.*

Oxim des Monoureïds des β-Naphtochinons $C_{11}H_9O_2N_3 = OH.N:C_{10}H_6<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CO$. *B.* Aus dem Ureïd (S. 281) und Hydroxylamin (GRIMALDI, *G.* **27** I, 236).

7-Oxy-β-Naphtochinondioxim $C_{10}H_8O_3N_2 = C_{10}H_5(:N.OH)_2^{1,2}(OH)^7$. *B.* Aus 7-Oxynaphtochinon(1,2)-Oxim(1) (vgl. S. 284) durch Kochen mit salzsaurem $NH_2.OH$ in alkoholischer Lösung (NIETZKI, KNAPP, *B.* **30**, 1119, 1124). — Hell orangefarbene Nädelchen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 195°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Essigester. Geht leicht in sein Anhydrid (s. u.) über. Wird von Salpetersäure in der Kälte in ein Dinitro-, beim Erwärmen in ein Trinitro-Dinitroso-β-naphtol (Spl. Bd. II, S. 524) übergeführt. Lässt sich mit $SnCl_2 + HCl$ zu 7,8-Diaminonaphtol(2) (Spl. Bd. II, S. 527) reduciren.

7-Oxy-β-Naphtochinondioximanhydrid (β-Naphtolfurazan) $C_{10}H_6O_2N_2$ = HO. $C_{10}H_5\ll\begin{matrix}N\\N\end{matrix}>O$. *B.* Beim Erwärmen von 7-Oxy-β-Naphtochinondioxim (s. o.) mit conc. Kalilauge (N., K., *B.* **30**, 1120). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 213—214°.

7-Acetoxy-β-Naphtochinondioximanhydrid $C_{12}H_8O_3N_2 = C_{10}H_5N_2O(O.CO.CH_3)$. *B.* Beim Erwärmen von 7-Oxy-β-Naphtochinondioxim (s. o.) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (N., K., *B.* **30**, 1120). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 137°. Liefert mit conc. Salpetersäure Trinitro-7-Oxy-β-Naphtochinondioximanhydrid (s. u.).

Trinitro-7-Oxy-β-Naphtochinondioximanhydrid $C_{10}H_3O_8N_5 = C_{10}H_2N_2O(OH)(NO_2)_3$. *B.* Bei Einwirkung von Salpetersäure (D: 1,48) auf das 7-Acetoxy-β-Naphtochinondioximanhydrid (s. o.) (NIETZKI, KNAPP, *B.* **30**, 1122). — Orangefarbene, toluolhaltige Nadeln aus Toluol, die beim Trocknen verwittern. Löslich in Alkalien. — Baryumsalz. Krystallisirt gut. Schwer löslich.

***Binaphtyldichinon** $C_{20}H_{10}O_4 = \begin{matrix}C_{10}H_5O_2\\ \dot{}\\ C_{10}H_5O_2\end{matrix}$ (*S. 396—397*). a) *1,1-Binaphtyldichinon(3,4,3′,4′) (*S. 396—397*). ***Binaphtyldihydrochinon** $C_{20}H_{14}O_4$ (*S. 397*). Liefert mit Nitrosodialkylanilinen graue Oxazinfarbstoffe (Höchster Farbw., D.R.P. 57547; *Frdl.* **III**, 373).

c) Bi-α-Naphtochinon $C_6H_4<\begin{matrix}CO.C{-\!-}C{-}CO\\ CO.CH\ \ CH.CO\end{matrix}>C_6H_4$ *s. S. 331.*

Di-β-naphtochinonoxyd $C_{20}H_{10}O_5 = \left(C_6H_4<\begin{matrix}CO.CO\\ C{=}CH\end{matrix}\right)_2O$ (?). *B.* Beim Erwärmen von β-Naphtochinon mit wässeriger $FeCl_3$-Lösung auf 50—70° (WICHELHAUS, *B.* **30**, 2199; D.R.P. 83042; *Frdl.* **IV**, 359). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig oder Aceton). Schmelzp.: 245°. Bildet mit Wasser Hydrate, die durch verdünnte Säuren wieder in das Oxyd zurückverwandelt werden und Seide rothbraun, Wolle braun bis schwarz färben (D.R.P. 83042). Wird von $KMnO_4$ zu Phtalsäure oxydirt.

Diacetyldioxynaphtalin (?) $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(O.CO.CH_3)_2$ (?). *B.* Beim mehrstündigen Kochen des beim Einleiten von H_2S in die Eisessig- oder Aceton-Lösung des Di-β-Naphtochinonoxyds (s. o.) entstehenden Productes mit Eisessig (W., *B.* **30**, 2201). — Krystallinisch. Schmelzp.: 173°.

Bis-Dioxynaphtyloxyd, 1,2-Dioxynaphtalinoxyd $C_{20}H_{14}O_5 = [C_{10}H_5(OH)_2]_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von SO_2 auf Di-β-naphtochinonoxyd (s. o.) (W., *B.* **30**, 2201). — Dunkelblaues, amorphes Pulver. Sintert schon unter 100°, schmilzt bei 138°. Löslich mit tiefrother Farbe in Alkohol und Aether, schwieriger in Eisessig, Aceton und Benzol, fast unlöslich in Wasser, löslich mit gelbgrüner Farbe in conc. Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure.

Tetraacetylderivat $C_{28}H_{22}O_9 = [C_{10}H_5(O.CO.CH_3)_2]_2O$. Weisse, flockige Masse (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 164—165°. Färbt sich nicht an der Luft (W., *B.* **30**, 2201).

Verbindung $C_{16}H_{11}O_2N$. *B.* Beim Erhitzen von Di-β-naphtochinonoxyd (s. o.) mit Anilin auf 170—180° (W., *B.* **30**, 2202). — Krystalle aus Eisessig.

Di-β-naphtochinonoximoxyd $C_{20}H_{12}O_5N_2 = [C_{10}H_5O(:N.OH)]_2O$. *B.* Aus Di-β-naphtochinonoxyd (s. o.) und überschüssigem Hydroxylamin (W., *B.* **30**, 2202;

D.R.P. 91606; *Frdl.* **IV**, 360). — Gelb. Löslich in verdünntem Alkohol, schwer in Wasser.

Di-β-naphtochinonphenylhydrazonoxyd $C_{26}H_{16}O_4N_2$. *B.* Aus Di-β-naphtochinonoxyd (S. 285) und alkoholischem Phenylhydrazin (W., *B.* **30**, 2202; D.R.P. 91606; *Frdl.* **IV**, 360). — Ziegelrothe Krystalle (aus Alkohol oder Amylalkohol). Schmelzp.: 264°. Färbt Wolle und Seide gelb.

***β-Naphtochinonsulfonsäuren** $C_{10}H_6O_5S = C_{10}H_5O_2.SO_3H$ (*S. 397*). Ueber Darstellung blauer Thiazinfarbstoffe aus Sulfonsäuren des β-Naphtochinons bezw. β-Naphtohydrochinons und Nitrosoverbindungen secundärer oder tertiärer Amine bei Gegenwart von thioschwefelsauren Salzen vgl.: Bayer & Co., D.R.P. 83046, 84232, 84233, 84849; *Frdl.* **III**, 1011, 1013, 1014, 1016.

a) *Sulfonsäure(4) (*S. 397*). *B.* Durch Oxydation von 1,2-Dioxynaphtalin-4-Sulfonsäure (Spl. Bd. II, S. 594) mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung (Bayer & Co., D.R.P. 83046; *Frdl.* **III**, 1011). — Durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure entsteht 3-Nitro-2-Oxynaphtochinon(1,4) (S. 278) (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 100611; *Frdl.* **V**, 174); durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure bei mittlerer Temperatur β-Oxy-α-Naphtochinon (A.-G. f. A., D.R.P. 100703; *C.* **1899** I, 766). Vereinigt sich mit aromatischen Nitrosoverbindungen in Gegenwart von Natriumthiosulfat unter Abspaltung der Sulfogruppe zu blauen Thiazinfarbstoffen (B. & Co., D.R.P. 83046, 84232, 85046; *Frdl.* **III**, 363, 1011, 1013). Reagirt mit aromatischen Aminen unter Abspaltung der Sulfogruppe und Bildung von β-Oxy-α-Naphtochinonaniliden; bei Anwendung von p-Diaminen entstehen analog Oxyindophenole (Chem. Fabr. Sandoz, D.R.P. 109273; *C.* **1900** I, 1253). Bei der Condensation mit Phenyl-o-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 18) entstehen die Anhydride der Phenyl-Naphtophenazonium-6-Sulfonsäure und der Phenyl-Isonaphtophenazonium-9-Sulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1053, *Z.* 3 u. 15 v. o.) neben 5-Oxyrosindon (Spl. zu Bd. IV, S. 1059) (Kehrmann, Locher, *B.* **29**, 2072; **31**, 2428, 2436).

b) *Sulfonsäure(6) (*S. 397, Z. 25 v. u.*). *B.* { . . . . (Witt, *B.* **24**, 3154}; vgl. D.R.P. 50506; *Frdl.* **II**, 272).

***β-Naphtochinondisulfonsäuren** $C_{10}H_6O_8S_2 = C_{10}H_4O_2(SO_3H)_2$ (*S. 397*). a) *Disulfonsäure(4,6) (*S. 397*). Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure entsteht 2-Oxynaphtochinon(1,4)-Sulfonsäure(6) (S. 281) (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 100703; *C.* **1899** I, 766). Verwendung zur Darstellung von Sulfooxyindophenolthiosulfonsäure: Chem. Fabr. Sandoz, D.R.P. 116765; *C.* **1901** I, 154.

b) *Disulfonsäure(4,7) (*S. 397*). Verwendung zur Darstellung von Sulfooxyindophenolthiosulfonsäure: Ch. F. S., D.R.P. 116765; *C.* **1901** I, 154.

4-Oxynaphtochinon(1,2)-Sulfonsäure(7) oder **2-Oxynaphtochinon(1,4)-Sulfonsäure(7)** $C_{10}H_6O_6S = C_{10}H_4O_2(OH).SO_3H$. *B.* Durch Kochen von 2(?)-Aminonaphtochinonimidsulfonsäure(7) (Spl. Bd. II, S. 518) mit verdünnter Salzsäure oder Barytwasser (Gaess, *B.* **32**, 235, 237). Durch Kochen des Natriumsalzes der 2-Acetaminonaphtochinon(1,4)-Sulfonsäure(7) (S. 280) mit Soda oder verdünnter Schwefelsäure (G.). — Gelbe Blättchen, und mikroskopische, sechsseitige und rhombische Täfelchen. Beim Kochen der wässerigen, alkoholischen oder essigsauren Lösung mit Anilin entsteht das Anilinsalz einer 2(?)-Anilinonaphtochinon(1,4)-Sulfonsäure(7) (S. 280). Durch Einwirkung von o-Phenylendiamin auf die wässerige Lösung des Natriumsalzes entsteht eine Eurhodolsulfonsäure. — $Na.C_{10}H_5O_6S + 3H_2O$. Hellgelbe, ungleich sechsseitige Tafeln, die beim Verwittern schwefelgelb werden. — $Na_2.C_{10}H_4O_6S$. Rothe Kryställchen aus Wasser, die lufttrocken braunroth sind, beim Erhitzen schmutzig dunkelbraunroth werden. — $Ba(C_{10}H_5O_6S)_2 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen. — $Ba.C_{10}H_4SO_6 + 3^1/_2H_2O$. Gelbrothe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Ueber Oxy-β-Naphtochinonsulfonsäuren und ihre Verwendung für Thiazinfarbstoffe s. auch: Bayer & Co., D.R.P. 87900; *Frdl.* **IV**, 458; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 83970; *Frdl.* **IV**, 464.

8-Oxynaphtochinon(1,2)-Disulfonsäure(3,6) $C_{10}H_6O_9S_2 = C_{10}H_3O_2(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Durch Oxydation von Aminochromotropsäure (Spl. Bd. II, S. 597) mit Salpetersäure (D: 1,48) unter Eiskühlung (Hantower, Täuber, *B.* **31**, 2158). — Giebt mit Toluylendiamin ein Azin. — $Na_2.C_{10}H_4O_9S_2$. Goldgelbe Prismen (aus 50%iger Essigsäure). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Eisessig. Die gelbe, wässerige Lösung wird von Spuren Soda, Kalk oder Aetzalkalien blauroth, von grösseren Mengen ätzenden Alkalien wieder gelb gefärbt.

3) *Das im Hptw. Bd. III, S. 397, Z. 7 v. u. als* ***1,8-Naphtochinon** *aufgeführte, von Meldola und Hughes erhaltene Product ist Bi-α-Naphtochinon* (*S. 331*) *und daher hier zu streichen;* vgl. Liebermann, Schlossberg, *B.* **32**, 546; Meldola, *B.* **32**, 868.

2. *Methylnaphtochinon $C_{11}H_8O_2 = CH_3.C_6H_3<\begin{smallmatrix}CO.CH\\ \ddot{} \\ CO.CH\end{smallmatrix}$ (*S. 398*).

*β-**Bromcarmin** $C_{11}H_5O_4Br_3$ (*S. 398*). *Darst.* Man löst 5 g Carminsäure (Spl. Bd. II, S. 1227) in 50 g 50%iger Essigsäure und trägt bei Zimmertemperatur unter Rühren 16 g Brom allmählich ein; nach 15-stdg. Stehen im Eisschrank wird überschüssiges Brom durch ½-stdg. Erwärmen der Lösung entfernt; nach dem Abfiltriren von etwas α-Bromcarmin wird die Flüssigkeit in viel Eiswasser eingetragen; der hierbei ausfallende hellgelbliche Niederschlag wird auf Thon getrocknet und dann unter Kühlung in wenig 33%ige Kalilauge eingetragen; nach kurzem Erwärmen scheidet sich das braunrothe Kaliumsalz ab, das noch feucht mit verdünnter Salzsäure zerlegt wird; schliesslich wird das β-Bromcarmin aus kaltem Aceton durch Wasser ausgespritzt (LIEBERMANN, HÖRING, WIEDERMANN, *B.* **33**, 156). — p-Toluidinsalz $C_{11}H_5O_4Br_3.C_7H_9N$. Rothe Nadeln.

3. *Chinone $C_{12}H_{10}O_2$ (*S. 398*).

2,6-Dimethylnaphtochinon(1,4) $(CH_3)_2C_{10}H_4(:O)_2$. *B.* Durch Erwärmen von in Eisessig gelöster 2,6-Dimethylnaphtoësäure(1) (Spl. Bd. II, S. 868) mit $Na_2Cr_2O_7$ (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2444). — Gelbe Prismen aus Essigester. Schmelzp.: 137—138°. Mit Wasserdampf flüchtig unter Verbreitung eines chinonartigen Geruches. Wird von $KMnO_4$ zu Trimellithsäure (Spl. Bd. II, S. 1167) oxydirt.

4. *Chinone $C_{15}H_{16}O_2$ (*S. 398*).

2-Aethopropylnaphtochinon(1,4) $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO.C.CH(C_2H_5)_2\\ \ddot{} \\ CO.CH\end{smallmatrix}$. **3-Chlornaphtochinon(1,4)-Acetylaceton(2)** $C_{15}H_{11}O_4Cl = C_{10}H_4O_2Cl.CH(CO.CH_3)_2$. *B.* Aus 2,3-Dichlor-1,4-Naphtochinon (S. 275) und Natrium-Acetylaceton (Hptw. Bd. I, S. 1016) in Alkohol (MICHEL, *B.* **33**, 2405). — Gelbe Blätter (aus 70%igem Alkohol). Schmelzp.: 131—132°.

4-Aethopropylnaphtochinon(1,2) $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO \quad\quad —CO\\ C[CH(C_2H_5)_2]:\dot{C}H\end{smallmatrix}$. **3-Chlornaphtochinon(1,2)-Acetylaceton(4)** $C_{15}H_{11}O_4Cl = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO \quad\quad CO\\ C[CH(CO.CH_3)_2]\end{smallmatrix}\geqslant CCl$. *B.* Aus 3,4-Dichlornaphtochinon(1,2) (S. 282) oder 3-Chlor-4-Bromnaphtochinon(1,2) (S. 282) und Natrium-Acetylaceton (Hptw. Bd. I, S. in Alkohol (HIRSCH, *B.* **33**, 2415). Beim Durchsaugen von Luft durch eine mit Natriumäthylat versetzte Lösung von 3-Chlor-β-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 390) und Acetylaceton in Alkohol (H.). — Rothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 217—218°. Natriumalkoholat färbt die alkoholische Lösung grün. Lösung in Natronlauge und Soda grün, in conc. Schwefelsäure carminroth.

3-Bromnaphtochinon(1,2)-Acetylaceton(4) $C_{15}H_{11}O_4Br =$ $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO \quad\quad CO\\ C[CH(CO.CH_3)_2]\end{smallmatrix}\geqslant CBr$. *B.* Aus 3,4-Dibromnaphtochinon(1,2) (S. 282) und Natrium-Acetylaceton (Hptw. Bd. I, S. 1016) in Alkohol oder beim Durchleiten von Luft durch eine mit Natrium-Acetylaceton versetzte alkoholische Lösung von 3-Bromnaphtochinon(1,2) (Hptw. Bd. III, S. 391) (H., *B.* **33**, 2417). — Tiefrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 211°. Natriumäthylat färbt die alkoholische Lösung olivgrün; Lösung in Natronlauge und Soda braunroth, in conc. Schwefelsäure carminroth.

E. *Chinone $C_nH_{2n-16}O_2$ (*S. 398—403*).

I. *Chinone $C_{12}H_8O_2$ (*S. 398*).

1-Phenylbenzochinon(2,5) (Biphenylmonochinon) [Formel: C_6H_5 am Ring, O: ⟨ ⟩ :O]

B. Durch Oxydation von 5-Amino-2-Oxybiphenyl (Spl. Bd. II, S. 538) mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (BORSCHE, *B.* **32**, 2937; *A.* **312**, 220). — Braungelbe Blättchen. Schmelzp.: 107—108° (B.); Schmelzp.: (corr.) 112—113° (HILL, HALE, *B.* **33**, 1242). Leicht löslich in organischen Mitteln, ziemlich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdämpfen. — Bei der Einwirkung von Reductionsmitteln, speciell SO_2, entsteht als Zwischenproduct das Chinhydron (s. u.); bei weiterer Reduction bildet sich 2,5-Dioxybiphenyl (Spl. Bd. II, S. 602).

Chinhydron des Phenylbenzochinons $C_{12}H_8O_2 + C_{12}H_{10}O_2$. *B.* Durch Reduction von Phenylbenzochinon mit SO_2 oder durch Oxydation von 2,5-Dioxybiphenyl (Spl. Bd. II, S. 602) mit Chromsäure oder durch Vermischen äquimolekularer Mengen von Phenyl-

benzochinon und 2,5-Dioxybiphenyl (B., *A.* **312**, 221). — Schwarze Blättchen. Schmelzpunkt: 174—176°.

Monoxim des Phenylbenzochinons $C_6H_5.C_6H_3(O)(:NOH)$ *s.* **5-Nitroso-2-Oxybiphenyl**, *Spl. Bd. II, S. 538.*

Benzoylderivat des 5-Nitroso-2-Oxybiphenyls (Phenylbenzochinonmonoxims, vgl. oben) $C_{19}H_{13}O_3N$. Braungelbe Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). Schmelzp.: 174° bis 175° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Alkohol (Borsche, *A.* **312**, 217).

1-Phenyl-3,6-Dianilinobenzochinon(2,5) $C_{24}H_{18}O_2N_2 = C_6HO_2(NH.C_6H_5)_2.C_6H_5$. *B.* Man erhitzt eine Lösung von 0,4 g Phenylbenzochinon und 1,2 g Anilin in 10 ccm Alkohol eine Stunde auf dem Wasserbade (Borsche, *A.* **312**, 222). — Schwarze Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 195—196°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol.

Dioxyphenyl-Oxybenzochinon $C_{12}H_8O_5 = O_2(OH)H_2C_6.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Stehen von o-Benzochinonlösung (S. 254) (Jackson, Koch, *Am.* **26**, 23). Durch elektrolytische Oxydation von Brenzkatechin (Spl. Bd. II, S. 545) (Torrey; vgl. J., K.). — Schwarzes, amorphes Pulver. Zersetzt sich allmählich oberhalb 170°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Chloroform. Wird von starken Säuren nicht angegriffen. Löst sich in Alkalien. Giebt mit Phenylhydrazin ein stickstoffhaltiges Product. Giebt ein schwarzes Bleisalz $Pb.C_{12}H_6O_5$.

Tribenzoylderivat $C_{33}H_{20}O_8 = O_2C_6H_2(O.CO.C_6H_5).C_6H_3(O.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die warme alkalische Lösung des Dioxyphenyl-Oxybenzochinons (s. o.) (J., K., *Am.* **26**, 26). — Lichtgelbes, amorphes Pulver ohne bestimmten Schmelzpunkt. Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Alkohol, Wasser und Alkalien.

3. *Chinone $C_{15}H_{14}O_2$ (*S. 398—403*).

***Chinone** $C_{15}H_{14}O_3$ (*S. 398—400*). 1) ***Lapachol** (*S. 398—399*). Constitution:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.C.CH_2.CH:C(CH_3)_2\\ \ddot{}\\ CO.C.OH\end{matrix}$$

[2-Metho(2^3)-buten(2^2)-yl-3-Oxynaphtochinon(1,4); vgl.: Hooker, *Soc.* **69**, 1356]. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure + Phosphor entstehen *α*- und *β*-Lapachan (S. 289—290) und etwas *β*-Binaphtyl.

2) ****α*-Lapachon** $C_6H_4<\begin{matrix}CO.C—CH_2\\ \ddot{}\quad\dot{}\\ CO.C.O.CH.C_3H_7\end{matrix}$ (*S. 400*). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht *α*-Lapachan (S. 289).

3) ****β*-Lapachon** $C_6H_4<\begin{matrix}O.CH(C_3H_7).CH_2\\ C=====C\\ CO——CO\end{matrix}$ (*S. 400*). {Liefert mit HJ} *β*-Lapachan (S. 290).

***Oxylapachol** $C_{15}H_{14}O_4$ (*S. 402*). a) ****α*-Derivat, Lomatiol** (*S. 402*). Constitution:

Naphthochinon(1,4)-Gerüst mit ·CH:CH.C(OH)$(CH_3)_2$ und ·OH (Hooker, *Soc.* **69**, 1382).

b) ****β*-Derivat, Isolomatiol** (*S. 402*). Stereoisomer mit Lomatiol (s o.)? (H., *Soc.* **69**, 1382).

***Anhydrid, Dehydrolapachon** $C_{15}H_{12}O_3$ (*S. 402, Z. 14 v. u.*). Constitution:

Naphthochinon-Gerüst mit ·CH:CH.C$(CH_3)_2$, über O verbrückt (H., *Soc.* **69**, 1382).

c) ***Oxy-*β*-Lapachon** (*S. 402*). Constitution: Naphthochinon-Gerüst mit ·CH_2.CH(OH).C$(CH_3)_2$, über O verbrückt (H., *Soc.* **69**, 1368).

S. 402, Z. 6 v. u. statt: „Dioxyhydrolapachon“ lies: „Dioxyhydrolapachol“.

d) Oxy-α-Lapachon $C_{15}H_{14}O_4$ = [Strukturformel: Naphtochinon-Ring mit $\cdot CH_2.CH(OH).C(CH_3)_2 \cdot O$]
B. Man verreibt allmählich 1 g Acetoxy-α-Lapachon (s. u.) mit 150 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 3 Vol. Wasser), kocht 6 Minuten und kühlt rasch ab (H., *Soc.*, **69**, 1374). — Gelbe Kryställchen. Schmelzpunkt: gegen 187°. Geht durch Kochen mit verdünnten Alkalien in Dioxyhydrolapachol (s. u.) und durch Kochen mit Schwefelsäure in Isopropylfuran-α-Naphtochinon (s. u.) über.

Acetoxy-α-Lapachon $C_{17}H_{16}O_5 = C_{15}H_{13}O_4.C_2H_3O$. *B.* Entsteht neben Isopropylfuran-α-Naphtochinon (s. u) bei 20 Minuten langem Kochen von 12 g Dioxyhydrolapachol (s. u.) mit 100 ccm Essigsäure und 5 ccm Schwefelsäure (D: 1,84) (H., *Soc.* **69**, 1371). Man trennt die beiden Körper durch Alkohol. — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 179,5°. Wird von verdünnten Alkalien in Essigsäure und Dioxyhydrolapachol zerlegt, kann aber durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Essigsäure und Oxy-α-Lapachon (s. o.) gespalten werden.

S. 403, Z. 19 v. u. statt: „104,5—105,5°" lies: „164,5—165,5°".

* **Dioxyhydrolapachol** $C_{15}H_{16}O_5 = C_6H_4<^{CO.C.CH_2.CH(OH).C(OH)(CH_3)_2}_{CO.\ddot{C}.OH}$ (*S. 403, Z. 17 v. u.*). *B.* Beim Kochen von Oxy-α-Lapachon oder dessen Acetylderivat (s. o.) mit Natronlauge von 1% (Hooker, *Soc.* **69**, 1374). — Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Isopropylfuran-α-Naphtochinon (s. u.). Beim Kochen mit Eisessig + Vitriolöl entsteht derselbe Körper neben Acetoxy-α-Lapachon und wenig Anhydrodioxyhydrolapachol (s. u.). Conc. Schwefelsäure allein erzeugt Isopropylfuran-β-Naphtochinon.

Anhydrodioxyhydrolapachol $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_4<^{CO.C.CH_2.CH.C(CH_3)_2}_{CO.\ddot{C}.OH \quad \llcorner O \lrcorner}$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben Acetoxy-α-Lapachon (s. o.) aus Dioxyhydrolapachol (s. o.), H_2SO_4 und Essigsäure (H., *Soc.* **69**, 1378). Wird dem Reactionsproduct durch Natronlauge von 1% entzogen. — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 190,5—191°. Löslich in Alkalien mit carmoisinrother Farbe.

Isopropylfuran-α-Naphtochinon $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_4<^{CO.C.CH:C.CH(CH_3)_2}_{CO.\ddot{C} \quad O}$. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Kochen von 8 g Dioxyhydrolapachol (s. o.) mit verdünnter Schwefelsäure (200 ccm Vitriolöl + 400 ccm Wasser) (H., *Soc.* **69**, 1372); das beim Stehen auskrystallisirende Product wird 1 Tag mit Natronlauge von 1% digerirt. — Beim Kochen von Oxy-α-Lapachon (s. o.) mit Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. Wasser) (H.). — Kanariengelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 110°. Lösung in Vitriolöl intensiv carmoisinroth. Geht durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in Oxyisolapachol (S. 290) über.

Isopropylfuran-β-Naphtochinon $C_{15}H_{12}O_3$ = [Strukturformel: Naphtochinon-Ring mit $\cdot CH:C.CH(CH_3)_2$, O]
B. Entsteht neben dem α-Derivat (s. o.) beim Auflösen von Dioxyhydrolapachol oder Oxyisolapachol (S. 290) in conc. Schwefelsäure (H., *Soc.* **69**, 1376). Bei längerem Stehen von Isolapacholbromid [erhalten durch Verdunsten eines Gemisches aus 10 g Iso-β-Lapachol (S. 290), gelöst in 65 ccm Chloroform, und 7 g Brom in 30 ccm Chloroform] mit Alkohol (H.). Wird leichter erhalten, wenn man die Lösung von 2,5 g Oxyisolapachol in 100 ccm Essigsäure und 80 ccm Wasser mit 2,5 g Zinkstaub und 40 ccm Salzsäure [1 Vol. Salzsäure (D: 1,2) u. 3 Vol. Wasser] 5 Minuten kocht, filtrirt und das Filtrat mit 0,65 g CrO_3 (in 25 g Wasser) versetzt. — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 94—95°. Löst sich in Vitriolöl blaugrün; dabei entsteht etwas Isopropylfuran-α-Naphtochinon. Wandelt sich beim Kochen mit Natronlauge von 1% und beim Behandeln mit conc. Salzsäure in Oxyisolapachol um.

Lapachane $C_{15}H_{16}O$. *B.* Die α- und β-Verbindung (s. u.) entstehen beim Erhitzen von 1 Thl. Lapachol (S. 288) mit 1 Thl. rothem Phosphor und 4 Thln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (Hooker, *Soc.* **69**, 1365). — Das Gemisch siedet bei 310°.

a) α-Lapachan: [Strukturformel: Naphthalin-Ring mit $\cdot CH_2.CH_2.C(CH_3)_2 \cdot O$]
B. Beim Erwärmen von 20 g α-Lapachon (S. 288) mit 20 g rothem Phosphor und 110 ccm Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) (H.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 112,5° bis 113,5°. — Pikrat $C_{15}H_{16}O.C_6H_3O_7N_3$. Rothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 140°. Mässig löslich in kaltem Alkohol.

b) β-Lapachan: O — $\cdot CH_2.CH_2.C(CH_3)_2$

B. Aus β-Lapachon (S. 288), analog wie α-Lapachan (S. 289) (H.). — Oel. — Pikrat $C_{15}H_{16}O.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 143—144°. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht eine intensiv blaugrüne Färbung (Unterschied von α-Lapachanpikrat).

2) *Iso-β-Lapachol $C_6H_4<\begin{matrix}CO.C.CH:CH.CH(CH_3)_2\\ \ddot{\ }\\ CO.C.OH\end{matrix}$ [2-Metho(2³)-buten(2¹)-yl-3-Oxynaphtochinon(1,4)] (*S. 403, Z. 5 v. u.*). *B.* Zu der Lösung von 10 g 2-Oxynaphtochinon(1,4) (S. 277) in 175 ccm warmem Eisessig fügt man 35 ccm Isovaleraldehyd und 50 ccm Salzsäure (D: 1,2), erhitzt 20 Minuten auf dem Wasserbade und giesst in Wasser (Hooker, *Soc.* **69**, 1362). — Ziegelrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 120°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Löslich in Kalilauge mit intensiver Purpurfarbe. Absorbirt, in Chloroform gelöst, Brom; beim Stehen des Bromids mit Alkohol entsteht Isopropylfuran-β-Naphtochinon (S. 289).

Acetylderivat $C_{17}H_{16}O_4 = C_{15}H_{13}O_2.O.C_2H_3O$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 74° (H.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Oxyisolapachol $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CO.C.CH:C(OH).CH(CH_3)_2\\ \ddot{\ }\\ CO.C.OH\end{matrix}$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 6 g Isopropylfuran-α- oder -β-Naphtochinon (S. 289) mit 600 ccm Natronlauge von 1% (Hooker, *Soc.* **69**, 1375); man leitet nach dem Erkalten 2—3 Stunden Luft durch und fällt die filtrirte Lösung durch verdünnte Salzsäure. — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 133,5—134°. Sehr leicht löslich in verdünntem Alkohol. Löslich in Vitriolöl unter Bildung von Isopropylfuran-α- und -β-Naphtochinon.

Oxyisolapachole sind ferner Lomatiol und Isolomatiol, s. S. 288.

4. 2-Cyclohexylnaphtochinon(1,4) $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO.C.CH<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CH_2\\ \ddot{\ }\\ CO.CH\end{matrix}$

3-Chlornaphtochinon-2-Dihydroresorcin $C_{16}H_{11}O_4Cl = C_{10}H_4O_2Cl.CH<\begin{matrix}CO.CH_2\\CO.CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2,3-Dichlor-1,4-Naphtochinon (S. 275) mit 1½ Mol.-Gew. Natrium-Dihydroresorcin in Alkohol (Michel, *B.* **33**, 2409). — Gelbliche Krystallflitter aus Alkohol. Schmelzp.: 258°. Ziemlich schwer löslich. Natriumäthylat färbt die alkoholische Lösung fuchsinroth.

F. *Chinone $C_nH_{2n-18}O_2$ (*S. 403—404*).

1. *Acenaphtenchinon $C_{12}H_6O_2$ = [Naphthalinring mit CO.CO] (*S. 403—404*). Liefert beim Erhitzen mit o-Diaminen Chinoxalinderivate (Ampola, Recchi, *R. A. L.* [5] **8** I, 209).

Monureïd $C_{13}H_8O_2N_2 = C_{10}H_6<\begin{matrix}C<\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}>CO\\ \dot{\ }\\ CO\end{matrix}$. *B.* 1 g Acenaphtenchinon, 100 ccm Alkohol, 5 g Harnstoff und 8 g geschmolzenes Natriumacetat werden zum Sieden erhitzt (Ampola, Recchi, *R. A. L.* [5] **8** I, 216). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 210°. Unlöslich in allen Solventien, zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und mit Säuren.

Diureïd $C_{14}H_{10}O_2N_4 = C_{10}H_6<\begin{matrix}C<\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}>CO\\ |\\ C<\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}>CO\end{matrix}$. *B.* Ein Gemisch von 3 g Acenaphtenchinon und 9 g Harnstoff wird im Oelbad auf ca. 270° erhitzt (A., R., *R. A. L.* [5] **8** I, 217). — Rothbraun gefärbter Körper. Sehr wenig löslich in Essigsäure, unlöslich in anderen Solventien, unter Zersetzung schmelzend.

N-Dinitroderivat des Diureïds $C_{14}H_8O_6N_6 = C_{10}H_6<\begin{matrix}C<\begin{matrix}(NO_2)N\\(NO_2)N\end{matrix}>CO\\ |\\ C<\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}>CO\end{matrix}$. *B.* 1 g vom

Diureïd des Acenaphtenchinons (S. 290) wird mit 50 ccm conc. Salpetersäure (D: 1,52) in Einschmelzröhren 8 Stunden auf 100—110° erhitzt (A., R., *R. A. L.* [5] **8** I, 218). — Krystallinisches, gelbes Pulver. Ziemlich löslich in Essigsäure und Alkohol, bei 300° noch nicht geschmolzen.

Hydrazinderivate des Acenaphtenchinons. **Peri-Naphtoylhydrazimethylen** $C_{12}H_8ON_2 = C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}CO\\ \vdots \\ C<\begin{smallmatrix}NH\\ NH\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Acenaphtenchinon und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (neben einem hochschmelzenden Product und etwas rothem Harz) (Berend, Herms, *J. pr.* [2] **60**, 13; vgl. H., *C.* **1899** I, 114). — Wetzsteinartige, mikroskopische Spiesse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 140°. Zersetzt sich bei 165°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser. Sehr beständig gegen siedendes Wasser und verdünnte Säuren. Reagirt mit Aldehyden. Oxydation mit HgO liefert in geringer Ausbeute Peri-Naphtoylazomethylen (s. u.). Daneben entstehen Krystalle vom Schmelzp.: 94—102°. Hydrazinhydrat ergiebt Peri-Naphtylenbishydrazimethylen (s. u.). Conc. Schwefelsäure färbt violett.

Peri-Naphtoylazomethylen $C_{12}H_6ON_2 = C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}CO\\ \vdots \\ C<\begin{smallmatrix}N\\ \vdots\\ N\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}$. *B.* Aus der Hydraziverbindung (s. o.) durch HgO in siedendem Benzol in geringer Ausbeute (neben viel unverändertem Ausgangsmaterial und einem hellgelben Product vom Schmelzp.: 94° bis 102°) (B., H., *J. pr.* [2] **60**, 16; vgl. H., *C.* **1899** I, 114). — Rothgelbe Spiesse aus Ligroïn. Schmelzp.: 79—80°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Verpufft bei schnellem Erhitzen. Durch Brom entsteht Peri-Naphtoyldibrommethylen (S. 144).

m-Nitrobenzalverbindung des Peri-Naphtoylhydrazimethylens $C_{19}H_{11}O_3N_3 = C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}CO\\ \vdots \\ C<\begin{smallmatrix}N\\ \vdots\\ N\end{smallmatrix}>CH.C_6H_4.NO_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Peri-Naphtoylhydrazimethylen (s. o.) und m-Nitrobenzaldehyd (S. 10) bei 100° (B., H., *J. pr.* [2] **60**, 15; vgl. H., *C.* **1899** I, 114). — Strohgelbe, mikroskopische Nädelchen aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 253° (unter Zersetzung). Schwer löslich in heissem Chloroform, fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heissem Nitrobenzol. Bildet mit Hydrazinhydrat die Mono-m-nitrobenzalverbindung des Peri-Naphtylenbishydrazimethylens (s. u.).

Peri-Naphtylenbishydrazimethylen $C_{12}H_{10}N_4 = C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}C<\begin{smallmatrix}NH\\ \vdots\\ NH\end{smallmatrix}\\ C<\begin{smallmatrix}NH\\ \vdots\\ NH\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Peri-Naphtoylhydrazimethylen (s. o.) und Hydrazinhydrat in Alkohol bei 100° (B., H., *J. pr.* [2] **60**, 20; vgl. H., *C.* **1899** I, 114). — Hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in heissem Wasser. Reagirt mit 2 Mol. Aldehyden.

Mono-m-nitrobenzalverbindung des Peri-Naphtylenbishydrazimethylens $C_{19}H_{13}O_2N_5 = C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}C<\begin{smallmatrix}NH\\ \vdots\\ NH\end{smallmatrix}\\ C<\begin{smallmatrix}N\\ \vdots\\ N\end{smallmatrix}>CH.C_6H_4.NO_2\end{smallmatrix}$ (?). *B.* Aus der Nitrobenzalverbindung des Peri-Naphtoylhydrazimethylens (s. o.) und Hydrazinhydrat in Alkohol bei 110° (B., H., *J. pr.* [2] **60**, 19; vgl. H., *C.* **1899** I, 114). — Gelbe, quadratische Tafeln. Schmelzpunkt: 215—216° (unter Zersetzung).

Bis-m-nitrobenzalverbindung des Peri-Naphtylenbishydrazimethylens $C_{26}H_{16}O_4N_6 = C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}C<\begin{smallmatrix}N\\ \vdots\\ N\end{smallmatrix}>CH.C_6H_4.NO_2\\ C<\begin{smallmatrix}N\\ \vdots\\ N\end{smallmatrix}>CH.C_6H_4.NO_2\end{smallmatrix}$ (?). *B.* Aus Peri-Naphtylenbishydrazimethylen (s. o.) mit 2 Mol. m-Nitrobenzaldehyd (S. 10) (B., H., *J. pr.* [2] **60**, 21; vgl. H., *C.* **1899** I, 115). — Tafeln und Prismen aus Chloroform. Schmelzp.: 246°. Leicht löslich in heissem Nitrobenzol, sehr wenig in Alkohol und Aether.

G. *Chinone $C_nH_{2n-20}O_2$ (*S. 404—459*).

Ueber Farbstoffe aus Nitroanthrachinonen vgl. S. 295—296 bei 1,5-Dinitroanthrachinon.

In den Nitroanthrachinonen wird die Nitrogruppe durch Einwirkung von Mercaptanen in Gegenwart von Alkali gegen den Mercaptanrest ausgetauscht (Bayer & Co., D.R.P. 116951; *C.* **1901** I, 210).

Nitroanthrachinonmonosulfonsäuren geben mit aromatischen Aminen Monoarylmonoaminoanthrachinonmonosulfonsäuren (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 113011; *C.* **1900** II, 464).

Aminoanthrachinone und Sulfonsäuren derselben. 1-Arylaminoanthrachinone entstehen aus 1-Halogenanthrachinonen durch Einwirkung von Arylaminen (Bayer & Co., D.R.P. 131538; *C.* **1902** I, 1342). Sie geben mit wasserentziehenden Mitteln acridinartige Substanzen (B. & Co., D.R.P. 126444; *C.* **1902** I, 78). — Diaryldiaminoanthrachinone entstehen durch Condensation von Dinitroanthrachinonen mit Aminen (Bad. Anilin- u. Sodaf, D.R.P. 106227; *C.* **1900** I, 739).

Monoarylaminoanthrachinonsulfonsäuren entstehen aus Nitroanthrachinonsulfonsäuren durch Einwirkung von aromatischen Aminen (B. A.- u. S., D.R.P. 113011; *C.* **1900** II, 464).

Aminoanthrachinone (sowie Aminooxyanthrachinone) geben durch Behandlung mit *Formaldehyd* und Sulfiten in Säurefarbstoffe über (Bayer & Co., D.R.P. 112115; *C.* **1900** II, 651).

Aus den Diaminoanthrachinonen oder deren Sulfonsäuren entstehen durch *Oxydation*, z. B. mit Braunstein, Persulfaten, Salpetersäure u. s. w., Diaminooxyanthrachinone bezw. deren Sulfonsäuren (B. & Co., D.R.P. 106034; *C.* **1900** I, 739).

Diaminoanthrachinonsulfonsäuren geben bei der Behandlung mit überschüssigem *Halogen* in saurer oder neutraler Lösung Halogendiaminoanthrachinone (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 114840; *C.* **1900** II, 1092; vgl. auch D.R.P. 108274, 113292; *C.* **1900** I, 1080; **1900** II, 654).

Durch *Nitrirung* entstehen aus den Diaryldiaminoanthrachinonen orangefarbige bis rothe Nitroderivate (B. A.- u. S., D.R.P. 111866, 121155; *C.* **1900** II, 649; **1901** II, 76). Durch Behandlung mit Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung werden die Diaminoanthrachinonsulfonsäuren in blauviolette und braunviolette Farbstoffe übergeführt (B. A.- u. S., D.R.P. 108873; *C.* **1900** I, 1214).

Bromaminoanthrachinone entstehen aus Nitroanthrachinonen durch Erhitzen mit Bromwasserstoff oder mit HBr liefernden Agentien (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 128845; *C.* **1902** I, 506).

Halogendiaminoanthrachinone entstehen aus Diaminoanthrachinonsulfonsäuren durch Behandlung mit überschüssigem Halogen in neutraler oder saurer Lösung (Bad. Anilin- u. Sadof., D.R.P. 114840; *C.* **1900** II, 1092). Die Halogenderivate der Diaryldiaminoanthrachinone, aus letzteren durch Einwirkung von Halogen darstellbar, enthalten das Halogen in reactionsfähiger Form. Sie gehen durch Behandlung mit Ammoniak oder primären aromatischen Aminen in grüne bezw. blaue Farbstoffe über (B. A.- u. S., D.R.P. 106227, 109261, 120898, 121121; *C.* **1900** I, 739, 1216; **1901** I, 1255, 1396); Sulfurirung dieser Farbstoffe: B. A.- u. S., D.R.P. 116546; *C.* **1901** I, 75. Auch bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure und Borsäure entstehen Farbstoffe (B. A.- u. S., D.R.P. 113934; *C.* **1900** II, 796).

Oxyanthrachinone. Erhitzt man Lösungen der Alkali- oder Erdalkali-Salze der Anthrachinonsulfonsäuren mit den Hydroxyden der alkalischen Erden unter Druck, so entstehen die entsprechenden Oxyanthrachinone ohne Bildung höher hydroxylirter Anthrachinonderivate (Höchster Farbw., D.R.P. 106505; *C.* **1900** I, 741).

In Oxyanthrachinonen können die Hydroxylgruppen gegen Arylaminogruppen ausgetauscht werden, wenn man sie mit *Arylaminen* in Gegenwart von Borsäure, Salzsäure, HBr, HFl, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Benzoësäure, Chlorzink u. s. w. auf 100° oder höher erhitzt (Bayer & Co., D.R.P. 86150; *Frdl.* **IV**, 308). Auch gelingt die Reaction ohne Condensationsmittel (B. & Co., D.R.P. 86539; *Frdl.* **IV**, 313) und zwar besonders leicht bei Nitrooxyanthrachinonen (B. & Co., D.R.P. 89090; *Frdl.* **IV**, 314). Sulfurirung der entstandenen Producte: B. & Co., D.R.P. 84509; *Frdl.* **IV**, 325. Zu denselben Producten (grüne Farbstoffe: Chinizaringrün, Chinizaringrünsulfonsäure) gelangt man, wenn man die Oxyanthrachinone (bezw. ihre Sulfonsäuren) zu Leukoverbindungen reducirt, letztere mit primären aromatischen Aminen condensirt und die Condensationsproducte wieder oxydirt (B. & Co., D.R.P. 91150, 95547, 95625, 98011; *Frdl.* **IV**, 316; **V**, 292, 294).

Bei der *Oxydation* der niedriger hydroxylirten Anthrachinone durch $MnO_2 + H_2SO_4$ erhält man Producte, welche durch schweflige Säure zu den hoch hydroxylirten Anthra-

chinonen reducirt werden und aus letzteren leicht wieder durch Luftoxydation in alkalischer Lösung entstehen, daher als die zugehörigen Chinone („Anthradichinone") aufgefasst werden (B. & Co., D.R.P. 66153; *Frdl.* **III**, 215). Condensation dieser „Anthradichinone" mit Phenolen bezw. Salicylsäure vgl.: B. &. C., D.R.P. 70234; *Frdl.* III, 230. Einwirkung von NH_3 auf die „Anthradichinone": B. & Co., D.R.P. 62019, 64876, 65569, 68112; *Frdl.* **III**, 235—239.

Aus den niedriger hydroxylirten Anthrachinonen entstehen durch Behandlung mit hochprocentiger rauchender Schwefelsäure unterhalb 60° Schwefelsäureester von hoch hydroxylirten Anthrachinonen (Tetraoxy-, Pentaoxy-, Hexaoxy-Anthrachinone). Diese Schwefelsäureester werden durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien zu den hoch hydroxylirten Anthrachinonen verseift (B. & Co., D.R.P. 60855, 62531; *Frdl.* III, 198, 199; vgl. Bohn, Gräbe, *B.* **23**, 3739; R. E. Schmidt, *J. pr.* [2] **43**, 237; Gattermann, *J. pr.* [2] **43**, 246). Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf diese Schwefelsäureester vgl.: Bayer & Co., D.R.P. 61919, 65650; *Frdl.* **III**, 233, 234. Einwirkung von Ammoniak auf die hoch hydroxylirten Anthrachinone selbst: B. & Co., D.R.P. 72204; *Frdl.* III, 239.

Die Ueberführung der niedriger hydroxylirten Anthrachinone in höher hydroxylirte Anthrachinone gelingt besonders gut durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure (B. & Co., D.R.P. 81481, 81959; *Frdl.* **IV**, 272—273).

Polyoxanthrachinone liefern bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Ammoniak stickstoffhaltige Farbstoffe (B. & Co., D.R.P. 79680; *Frdl.* **IV**, 305. In Gegenwart von schwefligsauren Salzen entstehen bei solcher Oxydation Sulfonsäuren der stickstoffhaltigen Farbstoffe (B. & Co., D.R.P. 82346; *Frdl.* **IV**, 307).

Bromhaltige Polyoxyanthrachinone entstehen bei Behandlung von Oxyanthrachinonen mit hochprocentiger rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Brom (B. & Co., D.R.P. 99314; *C.* **1899** I, 399).

In vielen Nitrooxyanthrachinonen bezw. ihren Sulfosäuren lässt sich durch Erhitzen mit Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure die Nitrogruppe gegen Hydroxyl austauschen (B. & Co., D.R.P. 125579; *C.* **1901** II, 1188).

Bildung von Polyoxyanthrachinonsulfonsäuren durch Oxydation von Aminooxyanthrachinonsulfonsäuren mit Superoxyden, Ferrisalzen, Persulfaten u. s. w.: Höchster Farbw., D.R.P. 104244; *C.* **1899** II, 923.

Aminooxyanthrachinone können aus Polyoxyanthrachinonen durch Einwirkung von NH_3 erhalten werden (Bayer & Co., D.R.P. 72204; *Frdl.* **III**, 239). Aminooxyanthrachinonsulfonsäuren entstehen durch directe Sulfirung der Aminooxyanthrachinone oder durch Einwirkung von NH_3 auf Polyoxyanthrachinonsulfonsäuren (B. & Co., D.R.P. 97637; *C.* **1898** II, 690.

Bildung von Diaminodioxyanthrachinondisulfonsäuren durch Erhitzen von Dinitrodioxyanthrachinonen mit Sulfiten: B. & Co., D.R.P. 103395; *C.* **1899** II, 549. 1,4-Arylaminoanthrachinonsulfonsäuren werden aus der 4-Nitro-1-Oxyanthrachinonsulfonsäure(2) (S. 301) durch Erhitzen mit 50%iger Essigsäure und Arylaminen gewonnen (B. & Co., D.R.P. 127438; *C.* **1902** I, 339).

Werden die Anthrachinonderivate (Nitro-, Oxy-, Halogen-, Sulfonsäure-Derivate) mit *Sulfiden oder Persulfiden der Alkalien* oder alkalischen Erden bis zum Eintritt der völligen Wasserlöslichkeit erhitzt, so entstehen schwarze, Baumwolle direct färbende Farbstoffe (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 95484; *C.* **1898** I, 815).

Zur *Liebermann-Kostanecki'schen Regel bezüglich der Beizfärbung durch Oxyanthrachinone (*S. 406, Z. 25 v. o.*) vgl.: Liebermann, *B.* **34**, 1562; **35**, 1490; Buntrock, *B.* **34**, 2344.

I. *Chinone $C_{14}H_8O_2$ (*S. 406—448*).

1) ****Anthrachinon*** $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_4$ (*S. 406—439*). {Darstellung im Grossen . . . . (Kopp, *J.* **1878**, 1188}; vgl. *Frdl.* I, 301—302). Reinigung mittels flüssiger, schwefliger Säure: Bayer & Co., D.R.P. 68474; *Frdl.* **III**, 194. — Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 1548,5 Cal. (Valeur, *Bl.* [3] **19**, 514). Wird in schwefelsaurer Lösung von Ammoniumpersulfat zu 2-Oxyanthrachinon (S. 300) und dann zu Alizarin (S. 302) und Chinizarin (S. 304) oxydirt. Giebt beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure erst Chinizarin, dann Purpurin (S. 311) (B. & Co., D.R.P. 81960; *Frdl.* **IV**, 274). Durch Erhitzen des Anthrachinons mit rauchender Schwefelsäure von 75—95% Anhydridgehalt unter Zusatz von Borsäure auf Temperaturen von 60—120° erfolgt stufenweise Hydroxylirung zu Anthrarufin (S. 305), Alizarinbordeaux (S. 314) und Hexaoxyanthrachinon (S. 314) (B. & Co., D.R.P. 101220; *C.* **1899** I, 959). Auch durch Oxydation mit $KClO_4$ in conc. Schwefelsäure entsteht Hexaoxyanthrachinon

(B. & Co., D.R.P. 86969; *Frdl.* **IV**, 277). Reagirt nicht mit Aethylmercaptan (TABOURIECH, *Bl.* [3] **25**, 314). Liefert beim Erhitzen mit Resorcin (Spl. Bd. II, S. 564) und wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink) einen alkalilöslichen braunen Farbstoff und einen alkaliunlöslichen rothen Farbstoff (DEICHLER, D.R.P. 108836; *C.* **1900** I, 1212).

Verbindung $Al_2Br_6.C_{14}H_8O_2$. *B.* Aus Aluminiumbromid und Anthrachinon in siedendem CS_2 (KOHLER, *Am.* **27**, 253). — Ziegelrothes, krystallinisches Pulver. Unlöslich in CS_2, löslich in heissem Benzol mit blutrother Farbe. Krystallisirt aus Benzol mit 2 Mol. Krystallbenzol in blutrothen Nadeln; diese Verbindung $Al_2Br_6.C_{14}H_8O_2.2C_6H_6$ verliert das Benzol allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, ebenso beim Eintragen in CS_2 oder Ligroïn.

Monoureïd des Anthrachinons $C_{15}H_{10}O_2N_2 = CO<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>C<{NH \atop NH}>CO$. *B.* Man erhitzt Anthrachinon mit dem Dreifachen seines Gewichtes an Harnstoff einige Stunden auf 300° (GRIMALDI, *G.* **27** I, 242). — Amorphe Verbindung. Löslich in conc. Schwefelsäure und aus dieser Lösung durch Wasser unverändert fällbar; wird bei 320° braun und schmilzt bei höherer Temperatur unter Zersetzung. Entwickelt beim Kochen mit Alkali NH_3.

N-Dinitroderivat $C_{15}H_8O_6N_4 = CO<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>C<{N(NO_2) \atop N(NO_2)}>CO$?. *B.* Durch Erwärmen des Ureïds (s. o.) mit Salpetersäure (G., *G.* **27** I, 244). — Gelbe Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem Eisessig, schwer in Alkohol.

Anthrachinonoxim $C_6H_4<{C(:N.OH) \atop CO}>C_6H_4$ *s. Hptw. Bd. III, S. 409—410.*

Oxim des Anthrachinonmonoureïds $C_{15}H_{11}O_2N_3 = OH.N:C<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>C<{NH \atop NH}>CO$. *B.* Aus dem Ureïd (s. o.) und Hydroxylamin in Eisessiglösung (GRIMALDI, *G.* **27** I, 224). — Krystallinisch.

***Anthrachinonchlorid** $C_{14}H_8OCl_2 = C_6H_4<{CCl_2 \atop CO}>C_6H_4$ (*S. 408*). Liefert mit Benzol + $AlCl_3$ Diphenylanthron (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 877).

*Chloranthrachinon $C_{14}H_7O_2Cl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_4$ (*S. 408*). a) *2-Chloranthtrachinon (*im Hptw. Bd. III, S. 408, Z. 14 v. o. als 3-Chloranthrachinon bezeichnet*). *B.* Durch Erhitzen von 4'-Chlorbenzophenoncarbonsäure(2) (Spl. Bd. II, S. 1000) mit conc. Schwefelsäure auf 160° (Höchster Farbw., D.R.P. 75288; *Frdl.* **III**, 260).

b) 1-Chloranthrachinon. *B.* Aus diazotirtem 1-Aminoanthrachinon (S. 296) durch Kupferchlorür + Salzsäure (BAYER & Co., D.R.P. 131538; *C.* **1902** I, 1342) — Glänzende, schwach gefärbte Nadeln (aus Toluol). Leicht löslich in Toluol, Eisessig und Nitrobenzol, ziemlich schwer in Alkohol. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist braungelb. Beim Erhitzen mit Arylaminen entstehen α-Arylaminoanthrachinone.

***Dichloranthrachinon** $C_{14}H_6O_2Cl_2$ (*S. 408*). c) 1,5-Dichloranthrachinon $C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3Cl$. *B.* Aus diazotirtem 1,5-Diaminoanthrachinon (S. 297) durch Kupferchlorür + Salzsäure (BAYER & Co., D.R.P. 131538; *C.* **1902** I, 1342). — Hellgelbe Krystalle (aus Toluol). Schmelzp.: 232°. Leicht löslich in Nitrobenzol, ziemlich schwer in Alkohol. Die Lösung in Schwefelsäure ist rothgelb. Beim Erhitzen mit Arylaminen entstehen die 1,5-Bisarylaminoanthrachinone.

d) 1,8(?)-Dichloranthrachinon $C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3Cl$. *B.* Man erhitzt die salzsaure Lösung der Diazoverbindung des 1,8(?)-Diaminoanthrachinons (S. 297) (B. & Co., D.R.P. 131538; *C.* **1902** I, 1342). — Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Nitrobenzol, ziemlich schwer in Alkohol. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelb.

1,2,4-Trichloranthrachinon $C_{14}H_5O_2Cl_3 = C_6H_4(CO)_2C_6HCl_3$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von 3,4,6- (oder 3,5,6-) Trichlor-2-Benzoylbenzoësäure mit conc. Schwefelsäure auf 200° (GRÄBE, ROSTOWZEW, *B.* **34**, 2113). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform oder Alkohol). Schmelzp.: 185,5°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Aether und Eisessig, schwer in Alkohol.

*Bromanthrachinon $C_{14}H_7O_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6H_3Br$ (*S. 409*). a) *1-Bromanthrachinon (*S. 409*). *B.* Aus diazotirtem 1-Aminoanthrachinon (S. 296) durch Kupferbromür + Bromwasserstoffsäure (BAYER & Co., D.R.P. 131538; *C.* **1902** I, 1342). — Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb.

*Dibromanthrachinon $C_{14}H_6O_2Br_2$ (*S. 409*). a) *α-Dibromanthrachinon (*S. 409, Z. 11 v. o.*). Schmelzp.: 245° (im Original {PERKIN, *Soc.* **37**, 555} laut Privatmittheilung durch Druckfehler entstellt).

b) *β-Dibromanthrachinon (*S. 409, Z. 23 v.o.*). Schmelzp.: 274—275° (im Original {PERKIN, *Soc.* **37**, 556} durch Druckfehler entstellt). Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure: BAYER & Co., D.R.P. 69835; *Frdl.* **III**, 211.

***Tetrabromanthrachinone** $C_{14}H_4O_2Br_4$ (*S. 409*). c) Tetrabromanthrachinon(?). *B.* Durch Einwirkung von Brom auf in rauchender Schwefelsäure gelöstes Anthrachinon und Krystallisiren des Rohproductes aus Nitrobenzol (BAYER & Co., D.R.P. 107721; *C.* **1900** I, 1176). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 295°. Löslich in heissem Nitrobenzol. Giebt mit Arylaminen violette Farbstoffe (B. & Co., D.R.P. 107730; *C.* **1900** I, 1180).

Heptabromanthrachinone $C_{14}HO_2Br_7$. Vgl. BAYER & Co., D.R.P. 107721, 107730, 131724; *C.* **1900** I, 1176, 1180; **1902** I, 1384.

***1-Nitroanthrachinon** $C_{14}H_7O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3.NO_2$ (*S. 410*). *Die im Hptw. Bd. III, S. 410 als 1-Nitroanthrachinon (Z. 5 v.o.) und als α-Nitroanthrachinon (Z. 20 v.o.) aufgeführten Verbindungen sind identisch* (vgl.: GRÄBE, BLUMENFELD, *B.* **30**, 1117). *Darst.* Man kocht 50 g Anthrachinon mit 500 g Salpetersäure (D: 1,4) 2 Stunden, verdünnt mit Wasser und krystallisirt 2 Mal aus Eisessig (PERLIN; vgl. MÖLLER, *Z. El. Ch.* **7**, 797). — Schmelzp.: 228° (corr.). Beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge entsteht 1-Methoxyanthrachinon (S. 300) (Höchster Farbw. D.R.P. 75054; *Frdl.* **III**, 268). Beim Erhitzen mit Eisessig und Brom auf 150° entsteht ein Amino-Dibromanthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 128845; *C.* **1902** I, 506). Liefert beim Kochen mit Phenolen in Eisessig in Gegenwart von Condensationsmitteln Additionsproducte (mit Resorcin ein solches vom Schmelzp.: 194°, mit Pyrogallol ein solches vom Schmelzp.: 164°) (DEICHLER, D.R.P. 109344; *C.* **1900** II, 360).

***Dinitroanthrachinon** $C_{14}H_6O_6N_2 = C_{14}H_6O_2(NO_2)_2$ (*S. 410—412*). a) *α(1,8?)-Dinitroanthrachinon (*S. 410*). Trennung von 1,5- und δ-Dinitroanthrachinon: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 72685; *Frdl.* **III**, 256. — Schmelzp.: 258—263° (MÖLLER, *Z. El. Ch.* **7**, 799). {Wird von conc. Kalilauge nicht angegriffen}, von alkoholischer Kalilauge in ein Nitrooxyanthrachinon übergeführt (Höchster Farbw. D.R.P. 73860; *Frdl.* **III**, 268). Giebt mit Arylaminen zuerst Arylaminonitroanthrachinone, dann Bisarylaminoanthrachinone (BAYER & Co., D.R.P. 126542; *C.* **1901** II, 1373).

c) *1,5-Dinitroanthrachinon (*S. 411—412*). Trennung von α- und δ-Dinitroanthrachinon: B. A.- u. S., D.R.P., 72685; *Frdl.* **III**, 256. — Bei der Reduction mit $SnCl_2$ + Natronlauge entsteht zunächst 1,5-Dihydroxylaminoanthrachinon (S. 298) und dann 1,5-Diaminoanthrachinon (S. 297). Bei der Reduction mit Phenylhydrazin + Alkohol entsteht 1,5-Nitrohydroxylaminoanthrachinon (S. 299). Darstellung von schwarzen, wasserlöslichen Baumwollfarbstoffen durch Behandlung von Dinitroanthrachinon mit Alkalisulfiden oder Polysulfiden: B. A.- u. S., D.R.P. 91508; *Frdl.* **IV**, 291. Durch folgeweises Erhitzen mit rauchender (bis 40% SO_3-Gehalt) und conc. Schwefelsäure entstehen blaue Beizenfarbstoffe („Anthracenblau") (B. A.- u. S., D.R.P. 67102, 71435, 72685, 76941; *Frdl.* **III**, 254 ff.; **IV**, 285). Wendet man hochprocentiges Anhydrid an, so entstehen ebenfalls blaue Beizenfarbstoffe, die indess verschieden von den mit Hülfe schwach rauchender Schwefelsäure hergestellten sind (B. A.- u. S., D.R.P. 89144, 94125; *Frdl.* **IV**, 288, 290). Erhitzt man mit rauchender Schwefelsäure von 10—50% SO_3 eben bis zum Verschwinden des 1,5-Dinitroanthrachinons, so entsteht wahrscheinlich 1-Nitro-5-Nitroso-8-Oxyanthrachinon (B. & Co., D.R.P. 104282; *Frdl.* **V**, 276). Erhitzt man mit rauchender Schwefelsäure von 10—50% SO_3 bis zur Wasserlöslichkeit, so enthält die Schmelze ein chinonimidartiges Zwischenproduct, welches beim Eingiessen der Schmelze in Wasser Hexaoxyanthrachinondisulfonsäure (S. 315), beim Eingiessen in schweflige Säure enthaltendes Wasser Diaminoanthrachrysondisulfonsäure (S. 313) liefert (B. & Co., D.R.P. 105567; *Frdl.* **V**, 277; D.R.P. 115002; *C.* **1900** II, 1094). Ueber Farbstoffe, welche aus partiell reducirtem 1,5-Dinitroanthrachinon durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure entstehen, siehe: B. A.- u. S., D.R.P. 76262, 87729, 88083, 92800, 92998; *Frdl.* **III**, 257; **IV**, 283, 285, 286. Bei verhältnissmässig niederer Temperatur erfolgt die Umwandlung von Dinitroanthrachinon (bezw. nitrirtem Methylanthrachinon oder nitrirten Oxyanthrachinonen) in wasserunlösliche Beizenfarbstoffe durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Schwefel oder Schwefelsesquioxyd (B. &. Co., D.R.P. 96197, 101486; *Frdl.* **IV**, 292; **V**, 280). Darstellung grünblauer Beizenfarbstoffe aus den Einwirkungsproducten von warmer conc. Schwefelsäure auf Dinitroanthrachinon durch Erhitzen mit Ammoniaklösung (bezw. Aminen) auf höhere Temperatur: B. A.- u. S., D.R.P. 77721, 90720; *Frdl.* **IV**, 281, 282. Ueberführung des Dinitroanthrachinons in Farbstoffe durch Behandlung mit rauchender hochprocentiger Schwefelsäure und der so gewonnenen Zwischenproducte mit Ammoniak: B. A.- u. S., D.R.P. 94125; *C.* **1898** I, 296. Oxydation mit heisser Schwefelsäure von 66° Bé. in Gegenwart von Borsäure führt zu einem Product,

das zum grossen Theil aus Hexaoxyanthrachinon (S. 314) besteht (B. & Co., D.R.P. 79768, 81244, 81245; *Frdl.* **IV**, 294, 295, 296). Durch gleichzeitige Behandlung mit rauchender Schwefelsäure, Borsäure und Schwefel entsteht ein blauer, beizenfärbender Farbstoff, welcher verschieden ist von den Farbstoffen, die bei Anwendung eines der Reagentien entstehen (B. A.- u. S., D.R.P. 109613; *C.* **1900** II, 299); wendet man hierbei Schwefelsäure von 45% SO_3 und eine Temperatur von 140—170° an, so erhält man ein wasserlösliches Product, das beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure unter Abspaltung der Sulfogruppe in einen in Wasser unlöslichen Farbstoff übergeht; letzterer bildet kanthariden-glänzende Nädelchen (aus Eisessig) und löst sich in Natronlauge mit blauer, in Alkohol mit gelblichrother Farbe und starker, gelber Fluorescenz (B. A.- u. S., D.R.P. 121315; *C.* **1901** I, 1397). Die durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Reductionsmitteln und Borsäure dargestellten blauen Beizenfarbstoffe (vgl. oben) werden durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Alkali (Natronlauge) in grünblaue, walkechte Farbstoffe (B. A.- u. S., D.R.P. 119959; *C.* **1901** I, 1128), durch Erhitzen mit conc. Lösungen fixer Alkalien in rothblaue, walkechte Farbstoffe (B. A.- u. S., D.R.P. 120622; *C.* **1901** I, 1187) übergeführt. Erhitzen des Dinitroanthrachinons mit conc. Schwefelsäure und Borsäure in Gegenwart von aromatischen Aminen führt zu grünblauen Beizenfarbstoffen (B. & Co., D.R.P. 83085; *Frdl.* **IV**, 298). Durch conc. Schwefelsäure, Natriumnitrit und Borsäure entsteht α-Nitrochinizarin (S. 305) (B. & Co., D.R.P. 90041; *Frdl.* **IV**, 301). Durch Erhitzen mit Nitrosylsulfat und Schwefelsäuremonohydrat auf 180° entsteht eine stickstoffhaltige, schwefelfreie Substanz (braungelbes Pulver; schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser; in H_2SO_4 oder Aceton gelbroth löslich), welche sich in heisser Natronlauge oder Sodalösung mit violetter Farbe löst (H. F., D.R.P. 113676; *C.* **1900** II, 831). Dinitroanthrachinon liefert beim Erhitzen mit Anilin zuerst 1-Anilino-5-Nitroanthrachinon, dann 1,5-Dianilinoanthrachinon (B. & Co., D.R.P. 126542; *C.* **1901** II, 1373).

S. 412, Z. 9 v. o. müssen die Formeln lauten: „$C_{28}H_{17}O_{12}N_3 = C_{14}H_2O_2(OH)_4(NH_2)_2.O.C_{14}H_2O_2(OH)_3.NH_2$“.

d) δ-Dinitroanthrachinon. *B.* Durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Anthrachinon neben 1,5- und α-Dinitroanthrachinon (s. o.) (B. A.- u. S., D.R.P. 72685; *Frdl.* III, 256). — Gelbe Schüppchen aus Eisessig. Schmelzp.: ca. 300°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Nitrobenzol und Anilin.

Ueber **Chlornitroanthrachinone** vgl. Bayer & Co., D.R.P. 126803, 127458, 127459; *C.* **1902** I, 86, 506, 550.

***Aminoanthrachinon** $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3.NH_2$ (*S. 413*). a) *1-Aminoanthrachinon (*S. 413*). *B.* Durch elektrolytische Reduction von 1-Nitroanthrachinon (S. 295) (Möller, *Z. El. Ch.* **7**, 741, 797). Beim Erwärmen von 1 Thl. 1-Anthrachinoncarbonsäureamid mit der Lösung von 1 Thl. Brom in 200 Thln. 0,7%iger wässeriger Kalilauge (Gräbe, Blumenfeld, *B.* **30**, 1116). — Schmelzp.: 242—243° (G., B.); 241° (M.). Durch Einwirkung von Halogen entstehen Halogenderivate (Chlorid: gelbrothe Nadeln aus Eisessig; Schmelzp.: 217—219°. — Bromid: ziegelrothe Nadeln aus Eisessig; Schmelzp.: 222°), welche durch Behandlung mit Arylaminen in grüne bis blaue Farbstoffe übergehen (Bayer & Co., D.R.P. 115048, 126392, 131528; *C.* **1900** II, 1093; **1901** II, 1374; **1902** I, 1383). Beim Behandeln von 1-Arylaminoanthrachinon mit wasserentziehenden Mitteln entstehen acridinartige Substanzen (B. & Co., D.R.P. 126444; *C.* **1902** I, 78).

***Acetylderivat** $C_{16}H_{11}O_3N = C_{14}H_7O_2.NH.C_2H_3O$ (*S. 413*). Schmelzp.: 215° (corr.) (G., B.).

b) *α-Aminoanthrachinon (*S. 413, Z. 25 v. o.*) (von Böttger, Petersen und Claus, Hertel) *ist zu streichen* (vgl. G., B., *B.* **30**, 1117).

c) *2-(m-)Aminoanthrachinon (*S. 413*). Durch Verschmelzen mit Alkali und nachfolgende Einwirkung von Luft entsteht ein blauer Farbstoff (Indanthren) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 129845, 129847, 129848; *C.* **1902** I, 839).

2-Dimethylaminoanthrachinon $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3.N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethylaminobenzoylbenzoësäure mit conc. Schwefelsäure (Haller, Guyot, *C. r.* **126**, 1544; D.R.P. 108837; *C.* **1900** I, 1213; Limpricht, Seyler, *A.* **307**, 312). Man erwärmt Dimethylaminobenzylbenzoësäure mit dem 12-fachen Gewicht conc. Schwefelsäure 27—29 Minuten im Wasserbade auf 80° und oxydirt die in 100—150 Thle. Wasser gegossene Lösung des entstandenen Dimethylaminoanthranols unter Erwärmen mit $FeCl_3$ (auf 100 g Dimethylaminobenzylbenzoësäure 350 ccm $FeCl_3$-Lösung, D: 1,30) (H., G., *Bl.* [3] **25**, 206; vgl. D.R.P. 112297; *C.* **1900** II, 655). — Rothe Nadeln (aus siedendem Toluol). Schmelzp.: 181° (H., G.). Säulenförmige oder keilförmige Krystalle, 1 Mol. H_2O enthaltend. Monoklin. Schmelzp.: 180° (L., S., *A.* **307**, 312). Leicht löslich in

Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, kaum in Aether. Schwierig sublimirbar. Giebt mit den Mineralsäuren farblose, durch Wasser leicht zersetzbare Salze. Färbt Wolle in saurem Bade orangefarben.

2-Diäthylaminoanthrachinon $C_{18}H_{17}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylaminobenzylbenzoësäure bezw. Diäthylaminobenzoylbenzoësäure analog der Dimethylverbindung (s. o.) (H., G., *C. r.* **126**, 1546; *Bl.* [3] **25**, 208; D.R.P. 108837, 112297; *C.* **1900** I, 1213; **1900** II, 655). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 156°. Im Liter kalten Alkohols lösen sich etwa 4—5 g.

2-Aethylbenzylaminoanthrachinon $C_{23}H_{19}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3.N(C_2H_5)(C_7H_7)$. *B.* Aus Aethylbenzylaminobenzylbenzoësäure durch Condensation mit conc. Schwefelsäure bei 80° und Oxydation des dabei entstehenden Anthranols mittels $FeCl_3$ (H., G., *Bl.* [3] **25**, 208). Aus Aethylbenzylaminobenzoylbenzoësäure durch Schwefelsäure bei 175° (Soc. St. Denis, D.R.P. 114197, 114198; *C.* **1900** II, 883, 884). — Rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Liefert sehr leicht eine (wahrscheinlich in der Benzylgruppe substituirte) Sulfonsäure.

***Diaminoanthrachinon** $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_{14}H_6O_2(NH_2)_2$ (*S. 413—414*). a) *α-(1,8?)-Diaminoanthrachinon, Anthracenorange (*S. 413—414*). *B.* Aus α-Dinitroanthrachinon (S. 295) durch elektrolytische Reduction in saurer Lösung (Möller, *Z. El. Ch.* **7**, 799). — Tiefrothe Nadeln. Verhält sich gegen Halogene analog dem 1,5-Diaminoanthrachinon (s. u.) (Bayer & Co., D.R.P. 104901, 110768, 110769; *C.* **1899** II, 1038; **1900** II, 509, 510).

d) *1,5-Diaminoanthrachinon (*S. 414*). *B.* Aus 1,5-Dinitroanthrachinon (S. 295) durch elektrolytische Reduction in saurer Lösung (M., *Z. El. Ch.* **7**, 798). — Liefert beim Oxydiren u. a. Di-p-aminoanthrarufin (S. 306) und Diaminoanthrachryson (vgl. S. 313) (B. & Co., D.R.P. 106034; *C.* **1900** I, 739). Chlorirung: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 120898; *C.* **1901** I, 1255; vgl. auch: B. A.- u. S., D.R.P. 121685, 125094; *C.* **1901** II, 78, 1137. Durch Behandlung mit Chlor bezw. Brom entstehen gut krystallisirbare, gelbrothe Halogenderivate, aus welchen durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure halogen- und schwefelhaltige, in Wasser lösliche Farbstoffe, durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure schwer lösliche gebildet werden (B. & Co., D.R.P. 104901, 110768, 110769; *C.* **1899** II, 1038; **1900** II, 509, 510). Verbindet sich mit Formaldehyd im Verhältniss von 1 Mol. zu 2 Mol. Aldehyd; das Condensationsproduct bildet metallglänzende Krystalle (unlöslich in Wasser, Salzsäure, Ammoniak und Natronlauge; löslich in Alkohol mit rother, in Anilin mit gelbrother, in Nitrobenzol mit rothgelber Farbe; die Lösung in conc. Schwefelsäure ist rein blau) (B. A.- u. S., D.R.P. 123745; *C.* **1901** II, 670).

1,5-Bis-sulfomethylamino-Anthrachinon $C_{16}H_{14}O_8N_2S_2 = SO_3H.CH_2.NH.C_6H_3(CO)_2C_6H_3.NH.CH_2.SO_3H$. *B.* Durch Behandlung von 1,5-Diaminoanthrachinon (s. o.) mit Formaldehyd und Sulfiten oder Bisulfiten (B. & Co., D.R.P. 112115; *C.* **1901** I, 651). — Braunrothes Pulver. In Wasser mit rother Farbe löslich. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist intensiv blau. Färbt Wolle in saurem Bade roth. Durch Einwirkung von Chlor oder Brom bezw. halogenentwickelnden Substanzen entstehen Halogenderivate, welche Wolle in saurem Bade orangeroth färben (B. A.- u. S., D.R.P. 120265; *C.* **1901** I, 1129). Diese Halogenderivate geben mit aromatischen Aminen, insbesondere p-Toluidin und Anilin, Condensationsproducte, deren Sulfonsäuren ungebeizte und chromgebeizte Wolle in blauen bis blaugrünen Tönen anfärben (B. A.- u. S., D.R.P. 120266; *C.* **1901** I, 1129).

e) 1,4-Diaminoanthrachinon. *B.* Durch Reduction von 4-Nitro-1-Aminoanthrachinon (S. 298) (B. & Co., D.R.P. 125391; *C.* **1901** II, 1219). — Monoarylderivate desselben entstehen aus 1-Amino-4-Oxyanthrachinon (S. 300) oder aus 4-Nitro-1-Aminoanthrachinon durch Einwirkung von Arylaminen (B. & Co., D.R.P. 125578, 125666; *C.* **1901** II, 1188, 1190).

1,4-Di-p-toluidino-Anthrachinon, Chinizaringrün $C_{28}H_{22}O_2N_2 = C_{14}H_6O_2(NH.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus Chinizarin (S. 304) und anderen 1,4-Derivaten des Anthrachinons durch Erhitzen mit p-Toluidin (B. & Co., D.R.P. 86150; *Frdl.* **IV**, 310; D.R.P. 125698, 126803; *C.* **1901** II, 1190; **1902** I, 86; vgl. auch D.R.P. 91149, 91150, 91152, 92591, 94396; *Frdl.* **IV**, 315—320, 322). — Dunkelviolette Nadeln (aus Eisessig). Löst sich in Anilin mit grüner, in conc. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe.

Verbindung $C_{28}H_{20}ON_2$. *B.* Aus 1,4-Di-p-toluidinoanthrachinon (s. o.) durch wasserentziehende Mittel (B. & Co., D.R.P. 126444; *C.* **1902** I, 78). — Dunkelrothe Krystalle mit grünem Metallglanz. Die Lösung in Pyridin ist orangeroth, in Eisessig oder conc. Schwefelsäure kirschroth.

Ueber **Tetraaminoanthrachinon** s. Bayer & Co., D.R.P. 125578, 127458, 127495, 127780; *C.* **1901** II, 1188; **1902** I, 152, 337, 506; Höchster Farbw. 126804, 127341; *C.* **1902** I, 86.

1,4-Dichlor-6-Dimethylaminoanthrachinon $C_{16}H_{11}O_2NCl_2 = Cl_2C_6H_2:(CO)_2:C_6H_3.N(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt 10 g 4'-Dimethylamino-3,6-Dichlordiphenylmethancarbonsäure(2) (Spl. Bd. II, S. 869—870) mit 240 g 66%iger Schwefelsäure 2½—3 Stunden auf 92° (SEVERIN, *C. r.* **130**, 1406). — Broncerothe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 188°. Löslich in Essigsäure, Benzol und Toluol, unlöslich in Alkohol und Aether.

1,4-Dichlor-6-Diäthylaminoanthrachinon $C_{18}H_{15}O_2NCl_2 = Cl_2C_6H_2:(CO)_2:C_6H_3.N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der Dimethylaminoverbindung (s. o.) (S., *C. r.* **130**, 1406). — Bronzerothe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 175°. Löslich in Essigsäure, Benzol und Toluol, unlöslich in Alkohol und Aether.

1,2,3,4-Tetrachlor-6-Diäthylaminoanthrachinon $C_{18}H_{13}O_2NCl_4 = C_6Cl_4:(CO)_2:C_6H_3.N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen der 3,4,5,6-Tetrachlor-4'-Diäthylaminodiphenylmethancarbonsäure(2) mit der 10-fachen Menge conc. Schwefelsäure und Oxydation der entstehenden, mit Wasser verdünnten Oxanthranollösung mittels $FeCl_3$ (HALLER, UMBGROVE, *Bl.* [3] **25**, 748). — Dunkelrothe Nadeln aus Toluol. Schmelzp.: 144°. Löslich in Benzol, schwer löslich in den Alkoholen, leicht in Eisessig. Bildet ein grün gefärbtes Sulfat, welches sich mit Wasser rasch zersetzt.

Ueber **Tetrachlor-** und **Oktochlor-1,5-Diaminoanthrachinon** s.: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 125094; *C.* **1901** II, 1137.

Dibrom-1,5-Diaminoanthrachinon $C_{14}H_8O_2N_2Br_2 = C_{14}H_4Br_2O_2(NH_2)_2$. *B.* Man behandelt 1,5-Diaminoanthrachinon (S. 297) in Eisessig mit überschüssigem Brom bei gewöhnlicher Temperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 128573; *C.* **1902** I, 550). — Schmelzpunkt: 274°. Durch aufeinanderfolgende Behandlung mit conc. Schwefelsäure + Borsäure und anhydridhaltiger Schwefelsäure entsteht ein violetter Farbstoff.

Nitroaminoanthrachinon $C_{14}H_8O_4N_2 = C_{14}H_6O_2(NO_2)(NH_2)$. a) 4-Nitro-1-Aminoanthrachinon $C_6H_4:(CO)_2:C_6H_2(NO_2)(NH_2)$. *B.* Aus der Acetylverbindung (s. u.) durch Verseifen mit Schwefelsäure bei 90—100° oder direct aus Acetyl-1-Aminoanthrachinon (S. 296) durch Nitriren bei 90—100° (BAYER & Co., 125391; *C.* **1901** II, 1219). — Gelbrothe Nadeln (aus Epichlorhydrin). Schmelzp.: 290—295°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb. Ist in Chinizarin (S. 304) überführbar.

Acetylderivat $C_{16}H_{10}O_5N_2 = C_6H_4:(CO)_2:C_6H_2(NO_2).NH.CO.CH_3$. *B.* Aus Acetyl-1-Aminoanthrachinon (S. 296) durch Nitrirung bei 15° (B. & Co., D.R.P. 125391; *C.* **1901** II, 1219). — Goldgelbes Krystallpulver aus Eisessig oder Pyridin. Lange, röthlichgelbe Nadeln aus Epichlorhydrin. Schmelzp.: 256—258°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Löslich in Eisessig, Anilin, Pyridin u. s. w. mit goldgelber Farbe. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist rein gelb.

b) 5-Nitro-1-Aminoanthrachinon $NO_2.C_6H_3:(CO)_2:C_6H_3.NH_2$. *B.* Aus 1,5-Dinitroanthrachinon (S. 295) durch Erhitzen mit Natriumbisulfit auf 120—180° (Höchster Farbw., D.R.P. 78772; *Frdl.* **IV**, 305). — Rothe Kryställchen. Schmelzp.: gegen 200°. Löslich in Alkohol. In Schwefelsäure (70%) mit rother Farbe löslich, die beim Stehen in Blau übergeht. — Arylderivate entstehen aus 1,5-Dinitroanthrachinon durch Einwirkung von Arylaminen (B. & Co., D.R.P. 126542; *C.* **1901** II, 1373).

Ueber **Dinitrodiaminoanthrachinon** s. H. F., D.R.P. 126804; *C.* **1902** I, 86; B. & Co., D.R.P. 127780; *C.* **1902** I, 337.

1-Hydroxylaminanthrachinon $C_{14}H_9O_3N = C_6H_4:(CO)_2:C_6H_3.NH.OH$. *B.* Bei der Reduction von 1 Mol.-Gew. 1-Nitroanthrachinon (S. 295) mit 1 Mol.-Gew. Zinnoxydulnatron und verdünntem Alkohol (2 Vol. Wasser zu 1 Vol. Alkohol) (SCHMIDT, GATTERMANN, *B.* **29**, 2943). — Braunrothe Krystalle aus Aceton. Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Natronlauge mit grüner Farbe. Mit Vitriolöl entsteht 1-Amino-4-Oxyanthrachinon (S. 300).

Dihydroxylaminanthrachinon $C_{14}H_{10}O_4N_2 = C_{14}H_6O_2(NH.OH)_2$. a) 1,5-Derivat. *B.* Beim Eintragen der Lösung von 60 g $SnCl_2$ in 200 g Wasser + 200 g Natronlauge von 34° Bé. zu in 0,5 Liter Wasser suspendirtem, fein vertheiltem 1,5-Dinitroanthrachinon (S. 295) (SCHMIDT, GATTERMANN, *B.* **29**, 2935; BAYER & Co., D.R.P. 81694; *Frdl.* **IV**, 302); man verdünnt das Product mit 1 Liter Wasser und filtrirt die Lösung in ein Gemisch aus 1 Liter conc. Salzsäure und 1 Liter Wasser. — Dunkelbraunrothe, metallisch grünschimmernde Nadeln (aus heissem Pyridin + wenig Holzgeist). Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Sehr wenig löslich in Aceton, Alkohol und Holzgeist, leicht in heissem Pyridin mit blaurother Farbe. Die Lösung in Natronlauge ist blau (charakteristisch). Die Lösung in conc. Salzsäure ist fast farblos. Beim Erwärmen mit Zinnoxydulnatron entsteht 1,5-Diaminoanthrachinon (S. 297). Beim Erhitzen mit H_2SO_4 entstehen zwei isomere Diamino-

dioxyanthrachinone (S. 306), sowie eine in Vitriolöl mit gelber Farbe lösliche Verbindung. Bromirung: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 127814; *C.* **1902** I, 446).

Dibenzoat $C_{28}H_{18}O_6N_2 = C_{14}H_6O_2(NH.O.C_7H_5O)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 1,5-Dihydroxylaminoanthrachinon (S. 298), etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und Alkali (S., G., *B.* **29**, 2936). — Granatrothe Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 188°. Schwer löslich in Alkohol und Aceton.

Tribenzoat $C_{35}H_{22}O_7N_2 = C_{14}H_6O_2(NH.O.C_7H_5O).N(C_7H_5O).O.C_7H_5O$. *B.* Aus 1,5-Dihydroxylaminoanthrachinon und überschüssigem Benzoylchlorid in stark alkalischer Lösung (S., G.). — Orangegelbe Krystalle. Schmelzp.: 228°.

b) 1,8(?)-Dihydroxylaminoanthrachinon. *B.* Bei der Reduction von 1,8-Dinitroanthrachinon (S. 295) mit Zinnoxydulnatron, analog dem 1,5-Derivat (S. 298) (S., G., *B.* **29**, 2942). — Blätter aus Aceton. Leicht löslich in Aceton. Die Lösung in Natronlaugd ist grün.

Nitrohydroxylaminoanthrachinon $C_{14}H_8O_5N_2 = OH.NH.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_3.NO_2$.

a) 1,5-Nitrohydroxylaminoanthrachinon. *B.* Durch Erwärmen von 10 g amorphem 1,5-Dinitroanthrachinon (S. 295) mit 200 ccm Alkohol und 50 g Phenylhydrazin (Schmidt, Gattermann, *B.* **29**, 2941). — Nadeln (aus Pyridin + Holzgeist). Leicht löslich in Pyridin und Aceton. Löslich in Natronlauge mit grüner Farbe.

b) 1,8(?)-Nitrohydroxylaminoanthrachinon. *B.* Aus 10 g 1,8-Dinitroanthrachinon (S. 295), 30 g Phenylhydrazin und 200 ccm Alkohol (S., G., *B.* **29**, 2942). — Krystalle (aus Pyridin + Holzgeist). Leicht löslich in Pyridin, schwer in Holzgeist, unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge.

***Anthrachinonsulfonsäure**(2) $C_{14}H_8O_5S = C_{14}H_7O_2(SO_3H)$ (*S. 414—416*). ***Chlorid** $C_{14}H_7O_4ClS = C_{14}H_7O_2.SO_2Cl$ (*S. 415*). Verwendung zum Nachweis primärer Amine: Hinsberg, *B.* **33**, 3527.

n-Heptylamid $C_{21}H_{23}O_4NS = C_{14}H_7O_2.SO_2.NH.C_7H_{15}$. *B.* Durch Schütteln von 1 g Heptylamin mit 4 g Anthrachinonsulfochlorid (s. o.) in verdünnter Natronlauge (H., *B.* **33**, 3529). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 160°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol und Chloroform. Färbt sich beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge intensiv gelb.

Methylanilid $C_{21}H_{15}O_4NS = C_{14}H_7O_2.SO_2.N(CH_3).C_6H_5$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 182°. Mässig löslich in heissem Alkohol, kaum in Wasser (H., *B.* **33**, 3529).

***Anthrachinondisulfonsäure** $C_{14}H_8O_8S_2 = C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$ (*S. 416*). d) *2,7-Disulfonsäure (*S. 416*). *B.* Durch Oxydation der Anthracendisulfonsäure(2,7) (Soc. St. Denis, D.R.P. 73961; *Fdrl.* **III**, 196).

1-Nitrosoanthrachinonsulfonsäure(2) $C_{14}H_7O_6NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO)(SO_3H)$. *B.* Durch Einwirkung von Ferricyankalium auf eine alkalische Lösung von Hydroxylaminoanthrachinonsulfonsäure (s. u.) bis zum Verschwinden der grünen Farbe (Wacker, *B.* **35**, 668). — Durch Traubenzucker und Natronlauge wird die Hydroxylaminsulfonsäure regenerirt. — $Na.C_{14}H_6O_6NS$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

***Aminoanthrachinonsulfonsäure** $C_{14}H_9O_5NS = C_{14}H_6(NH_2)O_2(SO_3H)$ (*S. 417*). a) *1-Aminoanthrachinonsulfonsäure(2) (*S. 417*). Durch Behandeln in verdünnter, wässeriger, neutraler oder schwach saurer Lösung mit Benzylchlorid bei 80—90° entsteht ein blauer, benzylirter Farbstoff (Bayer & Co., D.R.P. 115857; *C.* **1900** II, 1190).

b) *β-Säure (*S. 417*). Beim Verschmelzen mit Alkali und nachfolgender Oxydation mit Luft entsteht Indanthren (vgl. S. 296), bei Einhaltung einer Temperatur von 150° bis 175° eine Sulfonsäure des Indanthrens (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 129845, 129846; *C.* **1902** I, 839).

Ueber **Tetraaminoanthrachinonsulfonsäuren** s. Höchster Farbw., D.R.P. 126804, 127341; *C.* **1902** I, 86.

Ueber **Halogenderivate von Amino- und Diamino-Anthrachinonsulfonsäuren** s. B. A.- u. S., D.R.P. 114262, 119362, 128196, 128753; *C.* **1900** II, 1143; **1901** I, 867; **1902** I, 507, 550; B. & Co., D.R.P. 126393; *C.* **1902** I, 85.

1-Hydroxylaminoanthrachinonsulfonsäure(2) $C_{14}H_9O_6NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH.OH)(SO_3H)$. *B.* Man erwärmt 1 Thl. 1-nitroanthrachinon-2-sulfonsaures Natrium (Hptw. Bd. III, S. 417) in 20 Thln. Wasser mit $^1/_2$ Thl. Traubenzucker auf 45—50° und fügt 2 Thle. Natronlauge (1:3) hinzu; man säuert die tiefgrüne Lösung an, filtrirt warm und salzt mit NaCl aus (Wacker, *B.* **35**, 667). — Liefert durch Umlagerung mit conc. Schwefelsäure 4-Amino-1-Oxyanthrachinonsulfonsäure(3) (S. 301), mit $NaNO_2$ eine schwer lösliche, gelbe Verbindung, die keine Nitrosoreaction zeigt, durch Oxydation mit Ferricyan-

kalium Nitrosoanthrachinonsulfonsäure (S. 299). — $Na.C_{14}H_8O_6NS$. Rothbrauner Niederschlag. Löslich in Alkohol mit rothbrauner Farbe.

*Oxyanthrachinon $C_{14}H_8O_3 = C_{14}H_7O_2(OH)$ (*S. 418—419*). Allgemeines s. S. 292—293.
a) *1-Oxyanthrachinon, Erythrooxyanthrachinon (*S. 418*). *B.* Aus 1-Aminoanthrachinon (S. 296) mittels salpetriger Säure in conc. schwefelsaurer Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 97688; *C.* **1898** II, 696). — Oxydation mittels rauchender Schwefelsäure: Bayer & Co., D.R.P. 67063; *Frdl.* **III**, 203.

Methyläther $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_3(O.CH_3)$. *B.* Durch Kochen von 1-Nitroanthrachinon (S. 295) mit methylalkoholischer Kalilauge (H. F., D.R.P. 75054; *Frdl.* **III**, 268). — Hellgelbe Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 140—145°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solventien.

b) *2(m)-Oxyanthrachinon (*S. 418*). *B.* Bei allmählichem Eintragen von 2 Thln. Ammoniumpersulfat zu einer Lösung von 1 Thl. Anthrachinon in 10 Thln. Schwefelsäure von 66° Bé (Wacker, *J. pr.* [2] **54**, 89). — *Darst.* Durch Erhitzen der Lösungen anthrachinon-2-sulfonsaurer Salze (Hptw. Bd. III, S. 415) mit Erdalkalihydraten unter Druck (Höchster Farbw., D.R.P. 106505; *C.* **1900** I, 741). Giebt bei der Behandlung mit conc. Schwefelsäure und salpetriger Säure in Gegenwart von Borsäure Chinizarin (S. 304) (Bayer & Co., D.R.P. 86630; *Frdl.* **IV**, 301).
*Acetat $C_{16}H_{10}O_4 = C_{14}H_7O_2(O.CO.CH_3)$ (*S. 418, Z. 2 v. u.*). *B.* Durch Oxydation von Diacetyl-2-Oxyanthranol(9) mit CrO_3 in Eisessig (Bistrzycki, Yssel de Schepper, *B.* **31**, 2794).

*Dibromoxyanthrachinon $C_{14}H_6O_3Br_2$ (*S. 419*). b) 2,4-Dibrom-1-Oxyanthrachinon, Dibrom-Erythrooxyanthrachinon $C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2.OH$. *B.* Aus Erythrooxyanthrachinonsulfonsäure und Brom (Bayer & Co., D.R.P. 127532; *C.* **1902** I, 287). — Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 233°. Lösung in conc. Schwefelsäure braunroth, auf Zusatz von Borsäure mehr roth. Lösung in Natronlauge roth. Tauscht mit primären Aminen das in 4-Stellung befindliche Bromatom gegen die Arylaminogruppe aus.
***1,3-Dinitro-2-Oxyanthrachinon** $C_{14}H_6O_7N_2 = C_{14}H_5O_2(NO_2)_2(OH)$ (*S. 419*). Durch Reduction in stark alkalischer Lösung entsteht 1,2,3-Trioxyanthrachinon (S. 309) (Simon, D.R.P. 119755; *C.* **1901** I, 979).
2-Brom-4-Nitro-1-Oxyanthrachinon $C_{14}H_6O_5NBr = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NO_2)(OH)$. *B.* Aus 4-Nitro-1-Oxyanthrachinonsulfonsäure(2) (S. 301) durch Erhitzen mit Brom und Wasser auf 120° (Bayer & Co., D.R.P. 127439; *C.* **1902** I, 1032). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Die Lösung in Natronlauge ist roth, in conc. Schwefelsäure hellgelb, auf Zusatz von Borsäure rothgelb. Bei der Einwirkung von Aminen entstehen zunächst blaue Farbstoffe von der Formel $C_6H_4(CO)_2.C_6HBr(NHR)(OH)$, bei fortgesetzter Einwirkung grüne Farbstoffe von der Formel $C_6H_4(CO)_2C_6H(NHR)_2(OH)$.
Nitrosonitrooxyanthrachinon $C_{14}H_6O_6N_2$ =

OH NO_2
CO
(?)
CO
NO

B. Durch Behandeln von 1,5-Dinitroanthrachinon (S. 295) mit rauchender Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt, bis das Dinitroanthrachinon eben verschwunden ist (B. & Co., D.R.P. 104282; *C.* **1899** II, 924). — Orangerothe, glänzende Krystalle (aus Epichlorhydrin). Schmilzt gegen 250° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Aceton, leichter in heissem Pyridin, Epichlorhydrin und Nitrobenzol. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelb, in verdünnter Natronlauge orangegelb (beim Kochen blaugrün). Giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Durch alkalische Reduction entsteht Diaminooxyanthrachinon.

*Aminooxyanthrachinon $C_{14}H_9O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)(OH)$ (*S. 419—420*). c) 1-Amino-4-Oxyanthrachinon. *B.* Durch Erhitzen von Chinizarin (S. 304) mit Ammoniak (Bayer & Co., D.R.P. 94396; *C.* **1898** I, 543). Durch Condensation von p-Aminophenol (Spl. Bd. II, S. 397) mit Phtalsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1048) (B. & Co.). Durch Behandlung von 1-Nitroanthrachinon (S. 295) mit Schwefelsesquioxyd (B. & Co.). Durch Einwirkung von Aminen bei Gegenwart von Borsäure entstehen Monoaryl-1,4-diaminoanthrachinone (B. & Co., D.R.P. 125666; *C.* **1901** II, 1190).
d) 1-Amino-3-Oxyanthrachinon oder 3-Amino-1-Oxyanthrachinon *s. Purpuroxanthinamid, Hptw. Bd. III, S. 426.*
2,4- oder 3,4-Dianilino-1-Oxyanthrachinon $C_{26}H_{18}O_3N_2 = C_{14}H_5O_2(OH)(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Anilin und Purpurin (S. 311) [oder 2-Bromchinizarin (S. 304), oder 2-Anilino-1,4-Dioxyanthrachinon (S. 305)] durch Erhitzen mit Borsäure auf 130° (B. & Co., D.R.P. 86150, 86539; *Frdl.* **IV**, 308, 312; D.R.P. 114199; *C.* **1900** II, 884). — Krystalle aus Anilin. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist grünblau, beim Stehen violett; auf Zusatz von Borsäure erfolgt kein Farbenumschlag. Sulfurirung: B. & Co., D.R.P. 84509; *Frdl.* **IV**, 325.

5,6,7,8-Tetrachlor-3-Diäthylamino-1-Oxyanthrachinon $C_{18}H_{13}O_3NCl_4 = C_6Cl_4(CO)_2C_6H_2[N(C_2H_5)_2](OH)$. *B.* Durch 20 Minuten langes Erhitzen von 3,4,5,6-Tetrachlor-4'-Diäthylamino-2'-Oxydiphenylmethancarbonsäure(2) (Spl. Bd. II, S. 996) mit der achtfachen Menge Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt auf dem Wasserbade und Eingiessen der Reactionsmasse in kaltes Wasser (HALLER, UMBGROVE, *Bl.* [3] **25**, 749). — Bronceviolette Schuppen (aus Eisessig und Alkohol). Schmelzp.: 192°.

2-Brom-4-p-Toluidino-1-Oxyanthrachinon, Bromchinizarinblau $C_{21}H_{14}O_3NBr = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH.C_6H_4.CH_3)(OH)$. *B.* Aus Dibromerythrooxyanthrachinon (S. 300) und p-Toluidin (B. & Co., D.R.P. 127532; *C.* **1902** I, 287). — Blaue Nadeln (aus Eisessig). Die Lösung in Anilin ist blau, in Schwefelsäure grün, auf Zusatz von Borsäure blau. Beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 100° entsteht eine Sulfonsäure, welche Wolle in saurem Bade blau färbt.

* **Oxyanthrachinonsulfonsäure** $C_{14}H_8O_6S = C_{14}H_6O_2(OH)(SO_3H)$ (*S. 420*).
Die beiden Absätze S. 420, Z. 33—22 v. u., sind hier zu streichen.

c) 2-Oxyanthrachinonsulfonsäure(6). *B.* 10 kg α-anthrachinondisulfonsaures Natrium (Hptw. Bd. III, S. 416) werden mit 4 kg gebranntem Kalk, der mit 80 Liter Wasser gelöscht war, 8—10 Stunden auf 160° unter Druck erhitzt (Höchster Farbw., D.R.P. 106505; *Frdl.* **V**, 276). — Giebt beim Schmelzen mit Aetznatron und chlorsaurem Kalium Flavopurpurin (S. 312). — Saures Natriumsalz. Löst sich reichlich in heissem Wasser mit dunkelgelber Farbe und krystallisirt daraus beim Erkalten. — Neutrales Natriumsalz. Aus conc. Lösung des sauren Salzes durch überschüssige Natronlauge als dunkelrothe Krystallmasse.

d) 2-Oxyanthrachinonsulfonsäure(7). *B.* Aus β-anthrachinondisulfonsaurem Natrium (Hptw. Bd. III, S. 316) durch Erhitzen mit Kalkhydrat (H. F., D.R.P. 106505; *Frdl.* **V**, 276). — Bildet ein gelbes saures und ein dunkelrothes neutrales Natriumsalz. Liefert mit Natronlauge und Kaliumchlorat Anthrapurpurin (S. 312).

4-Nitro-1-Oxyanthrachinonsulfonsäure(2) $C_{14}H_7O_8NS = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)(OH)(SO_3H)$. *B.* Aus 1-Oxyanthrachinon (S. 300) durch folgeweises Sulfiren und Nitriren (BAYER & Co., D.R.P. 127438; *C.* **1902** I, 339). — Gelbe Nädelchen. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist hellgelb, auf Zusatz von Borsäure gelbbraun, die Lösung in verdünnter Natronlauge roth. Mit Aminen entstehen die Sulfonsäuren von Arylaminooxyanthrachinonen.

* **Aminooxyanthrachinonsulfonsäure** $C_{14}H_9O_6NS = C_{14}H_5O_2(NH_2)(OH)(SO_3H)$ (*S. 420*). c) 4-Amino-1-Oxyanthrachinonsulfonsäure(3). *B.* Durch Behandeln von α-Nitroanthrachinonsulfonsäure (Hptw. Bd. III, S. 517) mit Schwefelsesquioxyd (B. & Co., D.R.P. 101919; *C.* **1899** I, 1173). Durch Erwärmen von 1-Hydroxylaminoanthrachinonsulfonsäure(2) (S. 299) mit Schwefelsäure (WACKER, *B.* **35**, 668). — Durch Condensation mit primären aromatischen Aminen entstehen grüne Farbstoffe. — $K.C_{14}H_8O_6NS$.

d) Aminooxyanthrachinonsulfonsäure. *B.* Aus β-Nitroanthrachinonsulfonsäure (Hptw. Bd. III, S. 417) und Schwefelsesquioxyd (B. & Co., D.R.P. 105634; *C.* **1900** I, 381). — Durch Condensation mit aromatischen Aminen entstehen Chinizaringrünsulfonsäuren.

3-Diäthylamino-1-Oxyanthrachinonsulfonsäure(4?) $C_{18}H_{17}O_6NS = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(SO_3H).N(C_2H_5)_2$. *B.* Man erwärmt 4'-Diäthylamino-2'-Oxydiphenylmethancarbonsäure(2) (Spl. Bd. II, S. 996) mit rauchender Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt auf etwa 100°, giesst das Reactionsproduct auf Eis und fällt aus der verdünnten Lösung durch Kochsalz das sulfonirte Diäthylaminooxyanthrachinon aus (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 209; D.R.P. 112913; *C.* **1900** II, 655). — Kupferglänzende Nädelchen (aus conc. wässeriger Lösung und Alkohol). Fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Wasser. Giebt beim Schmelzen mit Alkali Diäthylaminodioxyanthrachinon (S. 305). Aus der wässerigen, mit Natriumacetat versetzten Lösung fallen auf Zusatz von $BaCl_2$-, $CaCl_2$- und $MgCl_2$-Lösung die betreffenden Salze aus. — $Ca(C_{18}H_{16}O_6NS)_2$. Kupferglänzende Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba(C_{18}H_{16}O_6NS)_2$. Schwarze, metallisch glänzende Nadeln oder Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser.

Phenyläther des 1-Sulfhydrylanthrachinons $C_{20}H_{12}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_4.S.C_6H_5$. *B.* Aus 1-Nitroanthrachinon (S. 295) und Phenylmercaptan in Gegenwart von Alkali (B. & Co., D.R.P. 116951; *C.* **1901** I, 210). — Orangerothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt: 185°.

Tolyläther des 1-Sulfhydrylanthrachinons $C_{21}H_{14}O_2S = C_{14}H_7O_2(S.C_7H_7)$. *B.* Aus 1-Nitroanthrachinon (S. 295) und Tolylmercaptanen in Gegenwart von Alkali (B. & Co., D.R.P. 116951; *C.* **1901** I, 210).

a) Orthotolyl-Verbindung. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 212° (B. & Co.).

b) Paratolyl-Verbindung. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 226° (B. & Co.).

*Dioxyanthrachinon $C_{14}H_8O_4$ = $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ (*S. 420—432*). a) *1,2-Dioxyanthrachinon, Alizarin $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (*S. 420—425*). *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Anthrachinon in 10 Thln. Schwefelsäure von 66° Bé. mit 6 bis 7 Thln. Ammoniumpersulfat (WACKER, *J. pr.* [2] **54**, 90). Entsteht nebmen viel Hystazarin (S. 308) beim Erhitzen der 3',4'-Dimethoxybenzophenoncarbonsäure(2) oder eines Gemisches von Brenzkatechin und Phtalsäureanhydrid mit conc. Schwefelsäure auf 200—205° bezw. 180—200° (LIEBERMANN, HOHENEMSER, *B.* **35**, 1779). Durch 2¹/₂-stdg. Erhitzen von Hystazarin mit conc. Schwefelsäure auf 200—205° (L., H.). — {Darstellung im Grossen: KOPP, *J.* **1878**, 1189}; vgl. *Frdl.* **I**, 299—302, 308—309. — Molek. Verbrennungswärme: 1452,7 Cal. (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 567). Wird von Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung zu Purpurin (S. 311) oxydirt. Auch durch mehrstündiges Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 225° entsteht Purpurin (L., H.). Lässt man Alizarin, in seinem 300-fachen Gewicht Brom gelöst, 3 Tage bei 0° stehen, so scheiden sich rothe Krystalle ab, die alsbald unter Abgabe von Brom (2 Mol.-Gew.?) und Bildung von Monobromalizarin (s. u.) verwittern (L., RIIBER, *B.* **33**, 1664).

Zur Constitution der Salze und Aether vgl.: PERKIN, *Soc.* **75**, 453.

Salze (P., *Soc.* **75**, 434): $NH_4.C_{14}H_7O_4$. Fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Alizarin und Ammoniumacetat aus. Violette Nadeln. Zerfällt beim Erhitzen in Alizarin und NH_3. — $Na.C_{14}H_7O_4$. Glänzende violette Nadeln. Schwer löslich in Alkohol; in Wasser erst bei Siedetemperatur löslich. — $K.C_{14}H_7O_4$. Gleicht dem Natriumsalz. — $Ca(C_{14}H_7O_4)_2$. Aus dem Monokaliumsalz und $CaCl_2$. Violettes Krystallpulver. — $Ca.C_{14}H_6O_4$. Wird bei mehrstündigem Kochen von Alizarin mit einer wässerigen Lösung von Calciumacetat in Form glänzender Nadeln erhalten (P., *Soc.* **75**, 454). — $Ba(C_{14}H_7O_4)_2$. Lachsrothe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Geht, auf 160° erhitzt, in eine violette Modification über.

S. 421, Z. 18 v. u. statt: „1,2,6,9-Tetraoxyanthrachinon-" lies: „1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon".

*Methyläther $C_{15}H_{10}O_4$ = $C_{14}H_6O_2(OH)(O.CH_3)$ (*S. 421—422*). a) *2-Methyläther (*S. 421, Z. 5 v. u.*). *B.* Aus dem Monokaliumsalz des Alizarins (s. o.) und Methyljodid (P., *Soc.* **75**, 446). Beim Erhitzen von Alizarinnatrium mit Dimethylsulfat auf 150—160° (GRÄBE, ADERS, *A.* **318**, 369). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 230—231° (corr.) (G., A.); 224—226° (P.). — $Na.C_{15}H_9O_4$. Rother Niederschlag. Wird durch Wasser zersetzt. Giebt weder mit CH_3J noch mit $(CH_3)_2SO_4$ einen Dimethyläther.

*2-Aethyläther $C_{16}H_{12}O_4$ = $C_{14}H_6O_2(OH)(O.C_2H_5)$ (*S. 422, Z. 6 v. o.*). *B.* Aus dem Monokaliumsalz des Alizarins (s. o.) und C_2H_5J durch Erhitzen auf 230° in Benzollösung (P., *Soc.* **75**, 446).

*2-Acetylalizarin $C_{16}H_{10}O_5$ = $C_{14}H_6O_2(OH)(O.C_2H_3O)$ (*S. 422, Z. 16 v. o.*). *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Monokaliumsalz des Alizarins (s. o.) (P., *Soc.* **75**, 447). — Orangegelbe Blättchen. Schmelzp.: 198—201°. Schwer löslich in Alkohol.

*Diacetylalizarin $C_{18}H_{12}O_6$ = $C_{14}H_6O_4(C_2H_3O)_2$ (*S. 422*). *B.* Durch lange Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das 2-Acetylalizarin (s. o.) bei gewöhnlicher Temperatur (P., *Soc.* **75**, 448). — Schmelzp.: 179—183°.

*Methylätheracetat $C_{17}H_{12}O_5$ = $C_{14}H_6O_2(O.CH_3)(O.C_2H_3O)$ (*S. 422*). a) *Acetat des 2-Methyläthers (*S. 422, Z. 21 v. o.*). Schmelzp.: 196—198° (P., *Soc.* **75**, 446).

x-Chloralizarin $C_{14}H_7O_4Cl$ = $C_{14}H_5O_2Cl(OH)_2$. *Verschieden von der im Hauptwerk, Bd. III, S. 422 aufgeführten Verbindung. B.* Analog der Bromverbindung (s. u.) (Höchster Farbw., D.R.P. 77179; *Frdl.* **IV**, 330). — Gelbrothe Nädelchen aus Toluol. Schmelzp.: 265—267°. Schwer löslich in heissem Wasser.

Ueber Dichloralizarin (aus Alizarindisulfonsäure) *siehe:* H. F., D.R.P. 78642; *Frdl.* **IV**, 331.

*Bromalizarin $C_{14}H_7O_4Br$ = $C_{14}H_5O_2Br(OH)_2$ (*S. 422*). a) *Aus Alizarin (*S. 422*). — $K.C_{14}H_6O_4Br$. Aus Bromalizarin und Kaliumacetat (PERKIN, *Soc.* **75**, 436).

c) x-Bromalizarin. *B.* Alizarin (s. o.) wird in rauchender Schwefelsäure sulfurirt, das Product in Wasser gegossen und die wässerige Lösung bei 50—100° mit Brom versetzt; dabei wird die Sulfogruppe gegen Brom ausgetauscht (Höchster Farbw., D.R.P. 77179; *Frdl.* **IV**, 330). — Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 245°. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Sublimirt unzersetzt. Die alkalische Lösung hat dieselbe Farbe, wie eine alkalische Alizarinlösung. Oxydation mit rauchender Schwefelsäure: BAYER & Co., D.R.P. 81965; *Frdl.* **IV**, 271.

*Nitroalizarin $C_{14}H_7O_6N$ = $C_{14}H_5O_2(NO_2)(OH)_2$ (*S. 423*). a) *4(α)-Nitroalizarin (*S. 423*). *B.* Durch Eintragen von Arsensäure in eine conc. schwefelsaure Alizarinlösung (s. o.) und Einwirkung von Salpetersäure (42° Bé.) auf die erhaltene Lösung bei 0° (BAYER & Co.,

D.R.P. 74598; *Frdl.* **III**, 264). — *Darst.* Durch Eintragen von Alizarindibenzoat (Hptw. Bd. III, S. 422) in ein auf ca. 0° erhaltenes Gemisch von Salpetersäure (43° Bé.) und conc. Schwefelsäure und Verseifen der entstandenen Nitroverbindung mit Alkalien (Höchster Farbw., D.R.P. 66811; *Frdl.* **III**, 261). Durch Lösen von Alizarin in rauchender Schwefelsäure und Zufügen der berechneten Menge Salpeter in conc. Schwefelsäure bei —5 bis —10° (H. F., D.R.P. 74431; *Frdl.* **III**, 264). — {Liefert beim Erwärmen mit Vitriolöl} neben geringen Mengen {Purpurin} (S. 311) als Hauptproduct 1,2,3,4-Tetraoxyanthrachinon (S. 314) (B. & Co., D.R.P. 125579; *C.* **1901** II, 1188). — Die Dibenzoylverbindung bildet büschelförmige Nadeln aus Eisessig. Schwer löslich in Alkohol.

b) *3-(β)Nitroalizarin (*S. 423*). *B.* Durch Nitriren des Alizarinborsäureesters (B. & Co., D.R.P. 74562; *Frdl.* **III**, 266). — Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Schwefel: B. & Co., D.R.P. 101486; *Frdl.* **V**, 281.

***Aminoalizarin** $C_{14}H_9O_4N = C_{14}H_5O_2(NH_2)(OH)_2$ (*S. 423—424*). a) *4-(α-)Aminoalizarin (*S. 423*). Löst sich in Essigsäureanhydrid mit rothvioletter Farbe (Schultz, Erber, *B.* **35**, 906). Liefert, mit Glycerin und Schwefelsäure in Gegenwart von Nitrobenzol behandelt, ein Alizarinchinolin, dessen Bisulfitverbindung als „Alizaringrün S" in den Handel kommt (Höchster Farbw., D.R.P. 67470; *Frdl.* **III**, 252). Sulfirung: H. F., D.R.P. 82938; *Frdl.* **IV**, 329.

Uber alkylirte α-Aminoalizarine vgl.: Bayer & Co., D.R.P. 75076; *Frdl.* **III**, 241.

Diacetylderivat $C_{18}H_{13}O_6N$. *B.* Durch Kochen von α-Aminoalizarin (s. o.) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (Sch., E., *B.* **35**, 906). — Rothbraune Blättchen. Schmelzp.: 245°. Löslich in Essigsäureanhydrid, Eisessig und Toluol, schwer in Aether, Aceton und Benzol. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe. Liefert beim Kochen mit Alkohol die isomere Diacetylverbindung vom Schmelzp.: 205° (s. u.). Wird durch heisse conc. Salsäure in Aminoalizarin zurückverwandelt, durch Sodalösung beim Kochen, durch Natronlauge in der Kälte zerlegt.

Isomeres Diacetylderivat $C_{18}H_{13}O_6N$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-Aminoalizarin (s. o.) auf dem Wasserbade bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat (Sch., E., *B.* **35**, 907). Durch Kochen der isomeren Diacetylverbindung vom Schmelzp.: 245° (s. o.) mit Alkohol (Sch., E.). — Schmelzp.: 205°. Krystallisirt unverändert aus Alkohol. Liefert durch Kochen mit Essigsäureanhydrid die isomere Verbindung vom Schmelzp.: 245°.

Monobenzoylderivat $C_{21}H_{13}O_5N$. *B.* Man giebt zu einer kochenden Lösung von α-Aminoalizarin (s. o.) in Nitrobenzol langsam Benzoylchlorid, erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der HCl-Entwickelung und fügt nach dem Erkalten Alkohol und Aether zur Lösung (Sch., E., *B.* **35**, 907). — Rothbraune Nadeln. Schmelzp.: oberhalb 310°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, sonst sehr wenig löslich. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe. Kochende Sodalösung und kochende Salzsäure ist ohne Einwirkung. Kochende Natronlauge verseift.

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{17}O_6N$. *B.* Wird bei der Darstellung des Monobenzoylderivats (s. o.) aus den alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen erhalten (Sch., E., *B.* **35**, 908). — Hellbraune Nadeln. Schmelzp.: 255°. Löslich in Chloroform, Toluol und Nitrobenzol. Verhält sich analog dem Monobenzoylderivat (s. o.).

b) *3-(β-) Aminoalizarin (*S. 423—424*). *B.* Aus β-Nitroalizarin (s. o.) durch Behandlung mit Schwefelsäure (Orth, D.R.P. 62703; *Frdl.* **III**, 247). — Durch Einwirkung von Brom und Wasser entsteht 4-Bromanthragallol (S. 310) (Bayer & Co., D.R.P. 126016; *C.* **1901** II, 1242; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 126603; *C.* **1902** I, 83). Liefert bei der Condensation mit Acroleïn Alizarinblau. Ueber blaue Farbstoffe aus β-Aminoalizarin und Formaldehyd bezw. Acetaldehyd vgl.: H. F., D.R.P. 62703, 68649; *Frdl.* **III**, 248, 249.

Dibenzoylderivat $O_{28}H_{17}O_6N$. *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf β-Aminoalizarin (s. o.) in Nitrobenzollösung (Sch., E., *B.* **35**, 908). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 252°. In hohem Grade elektrisch. Löslich in Chloroform und Toluol. Verhält sich analog dem Monobenzoyl-α-Aminoalizarin (s. o.).

Brom-β-Aminoalizarin $C_{14}H_8O_4NBr = C_{14}H_4O_2Br(NH_2)(OH)_2$. *B.* Man behandelt die Lösung von β-Aminoalizarin (s. o.) in Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisessig mit Brom (B. A. u. S., D.R.P. 126603; *C.* **1902** I, 83). — Braune Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 287°. Unlöslich in Wasser. Die Lösung in heisser Sodalösung oder in heisser Natronlauge ist gelbbraun. Letztere wird beim Stehen an der Luft fuchsinroth. Die Lösung in Schwefelsäure + Borsäure ist gelbbraun mit olivbrauner Fluorescenz. Die Lösung in Eisessig ist gelb. Beim Erhitzen mit aromatischen Aminen entstehen Verbindungen, deren Sulfonsäuren blauschwarze, blaue bis grüne Farbstoffe bilden.

***Alizarinsulfonsäuren** $C_{14}H_8O_7S = C_{14}H_5O_2(OH)_2.SO_3H$ (*S. 424*). Alizarinsulfonsäuren entstehen auch als Zwischenproducte bei der Darstellung von Trioxyanthrachinonen

durch Schmelzen von Anthrachinondisulfonsäuren mit Aetznatron bei Gegenwart von Luft oder von Sauerstoff abgebenden Körpern. Vgl.: LIEBERMANN, GRÄBE, *A.* **160**, 139; v. PERGER, *J. pr.* [2] **18**, 161; BAYER & Co., D.R.P. 50164, 50708; *Frdl.* **II**, 118, 120.

a) *Alizarinsulfonsäure (*S. 424, Z. 27 v. o.*). *B.* {.... vgl.: GRÄBE, LIEBERMANN, ...}; vgl. auch: PRZIBRAM & Co., D.R.P. 3565; *Frdl.* **I**, 310.

Alizarindisulfonsäure $C_{14}H_8O_{10}S_2 = C_{14}H_4O_2(OH_2)(SO_3H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Alizarin (S. 302) oder Alizarinmonosulfonsäure (s. o.) mit 20—40% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure auf 130—170° entsteht ein Gemisch von zwei Disulfonsäuren (B. & Co., D.R.P. 56952; *Frdl.* **III**, 269), aus welchem durch Erhitzen mit Wasser oder Säuren ein Gemisch von zwei Monosulfonsäuren hervorgeht (B. & Co., D.R.P. 56951; *Frdl.* **III**, 269).

Ueber **Nitroalizarinsulfonsäuren** und **Aminoalizarinsulfonsäure** s.: B. & Co., D.R.P. 50164, 50708; *Frdl.* **II**, 119, 121; Höchster Farbw., D.R.P. 74212; *Frdl.* **III**, 263.

c) *1,3-Dioxyanthrachinon, Xanthopurpurin $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (*S. 425 bis 426*). Oxydation mittels rauchender Schwefelsäure: BAYER & Co., D.R.P. 63693; *Frdl.* **III**, 201.

S. 425, Z. 25 v. o. statt: „A. ***241***" *lies: „A.* ***240***".

d) *1,4-Dioxyanthrachinon, Chinizarin $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (*S. 426*). *B.* Entsteht neben Alizarin (S. 302) beim Oxydiren von Anthrachinon mit Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung (WACKER, *J. pr.* [2] **54**, 90). Entsteht sowohl aus Anthrachinon wie aus 2-Oxyanthrachinon (S. 300) durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure und salpetriger Säure in Gegenwart von Borsäure (BAYER & Co., D.R.P. 81245, 86630; *Frdl.* **IV**, 296, 301). Durch Erhitzen von Anthrachinon mit conc. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure auf 260—280° (B. & Co., D.R.P. 81960; *Frdl.* **IV**, 274). Aus Leukochinizarin I u. II, welche durch Reduction des Purpurins (S. 311) entstehen, durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure (B. & Co., D.R.P. 89027; *Frdl.* **IV**, 323). — Oxydation mittels rauchender Schwefelsäure: B. & Co., D.R.P. 63693; *Frdl.* **III**, 201. Chinizarin wird von Brom erst bei höherer Temperatur substituirt, giebt aber mit flüssigem Brom leicht Additionsproducte (s. u.), deren Bromgehalt um so höher ist, je niedriger die Reactionstemperatur gehalten wird (LIEBERMANN, RIIBER, *B.* **33**, 1658). Chinizarin färbt Eisen-, Chrom- und Aluminium-Beizen nur etwa $^1/_{10}$ so stark wie Alizarin an, giebt aber mit einigen der „SCHEURER'schen Beizen" (namentlich mit Cer, Thorium, Yttrium, Beryllium, Zirkonium, Kobalt, Nickel und Kupfer) lebhaft gefärbte Lacke (L., *B.* **35**, 1496).

S. 426, Z. 22 v. u. streiche den Passus: „Geht beim Schmelzen mit Kali in Oxychrysazin $C_{14}H_8O_5$ über".

Chinizarinhexabromide $C_{14}H_8O_4Br_6$. a) Hexabromid I. *B.* Durch 3-tägige Einwirkung von Brom auf Chinizarin (s. o.) bei 0°; nach dem Verdunsten des Broms hinterbleibt ein orangegelbes Pulver, das durch Ligroïn von Harz befreit und mit seinem 40-fachen Gewicht CS_2 aufgekocht wird; hierbei bleibt Chinizarinhexabromid I als citronengelbes Krystallmehl zurück, während aus der Lösung die Verbindung eines zweiten Hexabromids mit CS_2 (s. u.) durch Ligroïn fällbar ist (L., R., *B.* **33**, 1660). — Hellgelbe Schüppchen (aus CS_2 + Ligroïn). Schmilzt bei 210—220° unter Zerfall in Brom, Bromwasserstoff, Chinizarin und Monobromchinizarin (s. u.). Unlöslich in Soda, in Ammoniak langsam mit gelblicher Farbe löslich. Wird von starkem alkoholischen Kali unter Zischen zersetzt. Hierbei, sowie durch Erwärmen mit Schwefelsäure, Anilin, Alkohol u. s. w. entsteht gebromtes Chinizarin.

b) Hexabromid II. *B.* Vgl. oben Hexabromid I (L., R., *B.* **33**, 1662). — Verbindung mit Schwefelkohlenstoff, $2C_{14}H_8O_4Br_6 + CS_2$. Wasserklare, honiggelbe Prismen aus CS_2. Die Zersetzung verläuft wie beim Hexabromid I.

2-Bromchinizarin $C_{14}H_7O_4Br = C_{14}H_5O_2Br(OH)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Bromdämpfen auf Chinizarin (s. o.) (BAYER & Co., D.R.P. 114199; *C.* **1900 II**, 884). Durch 12-stdg. Kochen von 1 Thl. Chinizarin mit dem 25-fachen Gewicht Eisessig und 3 Thln. Brom (LIEBERMANN, RIIBER, *B.* **33**, 1658). — Krystallpulver. Sublimirt bei 300° im Vacuum in rubinrothen Nadeln und Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem, leicht in warmem Nitrobenzol und Pyridin. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelbroth (auf Zusatz von Borsäure violett). Löst sich in Aetzalkalien mit blauer bis blauvioletter Farbe; fällt aus der Lösung in heisser Soda beim Erkalten wieder aus. Beim Schmelzen mit Natron entsteht Purpurin (S. 311).

Monobromchinizarindibromid $C_{14}H_7O_4Br_3 = C_{14}H_7O_4Br.Br_2$. *B.* Durch Einwirkenlassen von 40 Thln. Brom auf Chinizarin (s. o.) zunächst in der Kälte, dann 12 Stunden bei 40—50° (L., R., *B.* **33**, 1663). — Rothbraune, krystallinische Masse (aus CS_2 + Ligroïn). Zersetzt sich bei 210° unter Entwickelung von Brom und wenig HBr. Löslich in Eisessig, Benzol und Brom. Giebt durch Kochen mit Alkali eine blauviolette Lösung.

2,3-Dibromchinizarin $C_{14}H_6O_4Br_2 = C_6H_4(CO)_2C_6Br_2(OH)_2$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von Chinizarin (S. 304) mit dem 6-fachen Gewicht trocknen Broms auf 100°; die aus dem abgekühlten Rohrinhalt sich ausscheidenden tiefrothen Krystalle (Bromadditionsproduct?) verwittern schnell und lassen Dibromchinizarin zurück (L., R., *B.* **33**, 1658). — Sublimirt im Vacuum bei 350° in rothen Nadeln. Schwer löslich. In Aetzalkalien mit blauer, in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe löslich.

α-(5-)**Nitrochinizarin** (?) $C_{14}H_7O_6N = NO_2.C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Entsteht aus 1,5-Dinitroanthrachinon (S. 295) durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure + Natriumnitrit in Gegenwart von Borsäure bei 200° (Bayer & Co., D.R.P. 90041; *Frdl.* **IV**, 301). — Rothe Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 244—245°. Lösung in Natronlauge blau, in conc. Schwefelsäure rosa, auf Zusatz von Borsäure gelbrothe Fluorescenz. Giebt bei 100° mit primären aromatischen Aminen durch Austausch der Nitrogruppe gegen Aminreste Farbstoffe (B. & Co., D.R.P. 116867; *C.* **1901** I, 153).

2-Diäthylamino-1,4-Dioxyanthrachinon $C_{18}H_{17}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus diäthylaminooxyanthrachinonsulfonsaurem Natrium (S. 301) beim Verschmelzen (200°) mit der 5-fachen Menge KOH (Haller, Guyot, *Bl.* [3] **25**, 211). — Schwarzviolette Nadeln (aus siedendem Toluol) oder rothe, 1 Mol. H_2O enthaltende Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien mit orangerother Farbe. Färbt metallische Beizen nicht an.

2-Anilino-1,4-Dioxyanthrachinon $C_{20}H_{13}O_4N = C_{14}H_7O_4.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Purpurin (S. 311) und Anilin beim Erhitzen mit Anilin + Anilinchlorhydrat auf 150° (Bayer & Co., D.R.P. 86150; *Frdl.* **IV**, 308). Aus 2-Bromchinizarin (S. 304) durch Erhitzen mit Anilin + Anilinchlorhydrat auf 90—110° (B. & Co., D.R.P. 114199; *C.* **1900** II, 884). — Nadeln aus Anilin. Schmelzp.: 255—256°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Anilin, mit bläulichrother Farbe. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist violettroth, wird bei längerem Stehen unter Bildung einer Sulfonsäure fuchsinroth, auf Zusatz von Borsäure blaugrün. Sulfurirung: B. & Co., D.R.P. 84509; *Frdl.* **IV**, 325.

Chinizarinsulfonsäure(x) $C_{14}H_8O_7S = C_{14}H_5O_2(OH)_2.SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von Anthrachinonsulfonsäure(2) (S. 299) mit conc. Schwefelsäure bei Gegenwart von Natriumnitrit und Borsäure (B. & Co., D.R.P. 84505; *Frdl.* **IV**, 300). — Krystalle (aus verdünnter Salzsäure). Leicht löslich in Wasser mit rothgelber Farbe.

e) *1,5-Dioxyanthrachinon, Anthrarufin $HO.C_6H_3(CO)_2C_6H_3.OH$ (*S. 426—427*). *B.* Entsteht als Hauptproduct, wenn 50 Thle. Anthrachinon und 20 Thle. Borsäure mit 1000 Thln. rauchender Schwefelsäure (von 80% SO_3) 36 Stunden im Druckkessel mit Rührwerk auf 100° erhitzt werden (Bayer & Co., D.R.P. 101220; *C.* **1899** I, 959). Durch nicht zu langes Behandeln von Erythrooxyanthrachinon (S. 300) mit überschüssiger, hochprocentiger, rauchender Schwefelsäure bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur und Lösen der Schmelze in Alkali oder Erhitzen der Schmelze mit Säuren (B. & Co., D.R.P. 97674; *C.* **1898** II, 694). Aus 1,5-Diaminoanthrachinon (S. 297) mittels salpetriger Säure in conc. schwefelsaurer Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 97688; *C.* **1898** II, 696).

Dimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_6O_2(OCH_3)_2$. *B.* Aus rohem Dinitroanthrachinon (vgl. S. 295—296) durch Behandlung mit methylalkoholischem Natron neben Chrysazindimethyläther (S. 307) (H. F., D.R.P. 77818; *Frdl.* **IV**, 304). — Tiefrothe, lanzettförmige Nadeln. Schmelzp.: 230°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol. Nitrirung u. s. w.: H. F., D.R.P. 130458; *C.* **1902** I, 1084.

Dichloranthrarufin s. Bayer & Co., D.R.P. 127699; *C.* **1902** I, 338.

Dibromanthrarufin s. Bayer & Co., D.R.P. 101806, 127699; *C.* **1899** I, 1171; **1902** I, 338.

4,8-Dinitroanthrarufin $C_{14}H_6O_8N_2 = (NO_2)(HO)C_6H_2:(CO)_2:C_6H_2(OH)(NO_2)$. *B.* Durch Nitriren von Anthrarufin (s. o.) (Bayer & Co., D.R.P. 89090; *Frdl.* **IV**, 314). — Durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und Borsäure entsteht bei Wasserbadtemperatur ein Nitrotrioxyanthrachinon, bei höherer Temperatur 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinon (vgl. S. 314) (B. & Co., D.R.P. 125579; *C.* **1901** II, 1188). Durch Erhitzen mit p-Toluidin entsteht eine alkaliunlösliche Verbindung vom Schmelzp.: 200—205°, welche aus Eisessig in violettblauen Krystallen mit Kupferglanz krystallisirt.

Dibromdinitroanthrarufin $C_{14}H_4O_8N_2Br_2$ = [Strukturformel: NO_2, CO, OH, Br ?, Br, OH, CO, NO_2]
B. Durch Bromirung von Dinitroanthrarufindisulfonsäure (S. 306) (B. & Co., D.R.P. 102532; *C.* **1899** I, 1332). — Gelber krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol mit rother, in Eisessig und conc. Schwefelsäure mit gelber, in verdünnter Natronlauge mit gelbrother Farbe.

4,8-Diamino-1,5-Dioxyanthrachinon, Di-p-aminoanthrarufin $C_{14}H_{10}O_4N_2 = C_{14}H_4O_2(OH)_2(NH_2)_2$. *B.* Entsteht neben einem isomeren Product (s. u.) beim Eintragen von 10 g 1,5-Dihydroxylaminoanthrachinon (S. 298) in ein 50—60° warmes Gemisch aus 850 g H_2SO_4 und 150 g Wasser (SCHMIDT, GATTERMANN, *B.* **29**, 2936); man erhitzt die Lösung rasch auf 100—110°, trägt sie in 5 Liter Wasser ein und kocht auf. — Entsteht neben dem isomeren Product und anderen Producten durch Hinzufügen der Lösung von 5 g Schwefel in 100 g rauchender Schwefelsäure (mit 40% SO_3) zu gepulvertem 1,5-Dinitroanthrachinon (20 g) (S. 295), welches in 300 g Schwefelsäuremonohydrat suspendirt ist (S., G., *B.* **29**, 2939); man hält das Product ½—1 Stunde bei 40—45°, giesst die Lösung in 400 g Schwefelsäure von 60° Bé. und versetzt das Gemisch so lange mit kaltem Wasser, bis die Temperatur auf 100—110° gestiegen ist. — Man versetzt die Lösung von 15 g reinem Anthrarufin (S. 305) in 400 g Vitriolöl bei 10—15° mit 74 ccm Salpeter-Schwefelsäure (enthaltend 0,1 g HNO_3 in 1 ccm), verreibt je 2 g des entstandenen, abgesaugten und abgepressten Dinitroanthrarufins mit 50 ccm Eisessig, giebt eine Lösung von 10 g $SnCl_2$ in 10 ccm conc. Salzsäure und 5 ccm Wasser hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade (S., G., *B.* **29**, 2940). — Neben Diaminoanthrachryson (vgl. S. 313) durch Oxydation von 1,5-Diaminoanthrachinon (S. 297) (BAYER & Co., D.R.P. 106034; *C.* **1900** I, 739). — Messingglänzende Nadeln aus Nitrobenzol. Sehr wenig löslich in Aceton, fast unlöslich in verdünnten Alkalien, löslich in siedendem Nitrobenzol mit violettblauer Farbe. Die Lösung in Vitriolöl ist gelb und wird durch wenig Borsäure blau. Methylirung: Höchster Farbw., D.R.P. 125576; *C.* **1901** II, 1187.

x,x-Diamino-x,x-Dioxyanthrachinon $C_{14}H_{10}O_4N_2 = C_{14}H_4O_2(NH_2)_2(OH)_2$. *B.* Siehe oben bei 4,8-Diamino-1,5-Dioxyanthrachinon (S., G.). — Metallgrünglänzende, dunkle Krystalle (aus wässerigem Aceton). Leicht löslich in verdünnten Alkalien, sehr leicht in Aceton mit rother Farbe. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe; die Lösung färbt sich nach kurzem Erwärmen mit Borsäure violett.

Anthrarufinsulfonsäure $C_{14}H_8O_7S = HO.C_6H_3:(CO)_2:C_6H_2(OH)(SO_3H)$. *B.* Aus 1,5-Diaminoanthrachinon (S. 297) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure (20 40% Anhydridgehalt) und Natriumnitrit (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 108459; *Frdl.* **V**, 274). — Löst sich in Wasser mit braungelber, in Natronlauge mit schön rother Farbe. Die Lösung in Schwefelsäure wird durch Zusatz von Borsäure carmoisinroth.

Anthrarufindisulfonsäure $C_{14}H_8O_{10}S_2 = C_{14}H_4O_2(OH)_2(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 30 kg Anthrarufin (S. 305) mit 120 kg rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3-Gehalt auf 100—120° (BAYER & Co., D.R.P. 96364; *C.* **1898** I, 1255). — Das Kaliumsalz krystallisirt in glänzenden, orangerothen Krystallschuppen, welche sich in conc. Schwefelsäure mit orangegelber, in verdünnter Natronlauge mit johannisbeerrother Farbe lösen.

4,8-Dinitro-1,5-Dioxyanthrachinondisulfonsäure(2,6) (?), Dinitroanthrarufindisulfonsäure $C_{14}H_6O_{14}N_2S_2 = (SO_3H)(NO_2)(OH)C_6H:(CO)_2:C_6H(OH)(NO_2)(SO_3H)$. *B.* Beim Nitriren der Anthrarufindisulfonsäure (s. o.) mit Salpeter-Schwefelsäure (B. & Co., D.R.P. 96364; *C.* **1898** I, 1255). — Wird durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 150° nicht verändert; in Gegenwart von Borsäure entsteht durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure bei 80—90° Mononitrotrioxyanthrachinondisulfonsäure, bei 120—150° 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinondisulfonsäure (vgl. S. 314) (B. & Co., 125579; *C.* **1901** II, 1188). Giebt bei der Einwirkung von Schwefelsesquioxyd (Oleum von 20% und Schwefelblumen) Diaminoanthrarufindisulfonsäure (B. & Co., D.R.P. 108362; *C.* **1900** I, 1181; vgl. auch D.R.P. 113724; *C.* **1900** II, 831); bei Gegenwart von Borsäure bildet sich der Borsäureester der Diaminoanthrarufindisulfonsäure, der beim Eingiessen in Wasser zerfällt (B. & Co., D.R.P. 115858; *C.* **1901** I, 923). Bei der Einwirkung auf primäre aromatische Amine entstehen blaue Farbstoffe (B. & Co., D.R.P. 101805; *C.* **1899** I, 1170). — Das Natriumsalz krystallisirt in orangegelben Blättchen, welche in conc. Schwefelsäure schwer mit gelber, in verdünnter Natronlauge mit braungelber Farbe löslich sind (B. & Co., D.R.P. 96364; *C.* **1898** I, 1255).

Bromdinitroanthrarufinmonosulfonsäure $C_{14}H_5O_{11}N_2BrS = C_{14}H_2O_2Br(OH)_2(NO_2)_2.SO_3H$ s. B. & Co., D.R.P. 114200; *C.* **1900** II, 930.

Diaminoanthrarufinsulfonsäure, 4,8-Diamino-1,5-Dioxyanthrachinonsulfonsäure(2) $C_{14}H_{10}O_7N_2S = (NH_2)(HO)C_6H_2:(CO)_2:C_6H(OH)(NH_2).SO_3H$. *B.* Aus Di-p-aminoanthrarufin (s. o.) mit rauchender Schwefelsäure, eventuell unter Beigabe von Borsäure (B. & Co., D.R.P. 117892; *C.* **1901** I, 487). Aus der Disulfonsäure (S. 307) oder aus Dinitroanthrarufindisulfonsäure (s. o.) durch satrk alkalische Reductionsmittel (Schwefelalkalien) in der Wärme (B. & Co., D.R.P. 119228; *C.* **1901** I, 807). — *Darst.* Man reducirt die Diaminoanthrarufindisulfonsäure mit Zinkstaub und Eisessig und oxydirt das so unter Abspaltung einer Sulfogruppe entstandene Leukoproduct mit Luft (B. & Co., D.R.P. 108578, 110880; *C.* **1900** I, 1178; **1900** II, 546). — Dunkles Pulver, nimmt beim Reiben Metall-

glanz an. In angesäuertem Wasser fast unlöslich, mehr löslich in siedendem reinen Wasser. In NH_3 und Natronlauge löslich mit rein grünblauer Farbe. In Eisessig, Alkohol und Nitrobenzol unlöslich, leicht löslich in Pyridin, namentlich bei Gegenwart von wenig Wasser, und in heissem Anilin. Lösung in conc. Schwefelsäure gelb, auf Zusatz von Borsäure violettblau mit rother Fluorescenz. Färbt ungebeizte Wolle lebhaft blau. — Pyridinsalz. Prachtvolle Krystalle.

4,8-Diamino-1,5-Dioxyanthrachinondisulfonsäure(2,6) (?), Diaminoanthrarufindisulfonsäure $C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2$ = $(SO_3H)(NH_2)(OH)C_6H:(CO)_2:C_6H(OH)(NH_2)(SO_3H)$. *B.* Durch Reduction der entsprechenden Dinitroanthrarufindisulfonsäure (S. 306) in saurer Lösung mit Zinnchlorür (B. & Co., D.R.P. 96364; *C.* **1898** I, 1255). Durch elektrolytische Reduction der Dinitroanthrarufindisulfonsäure (B. & Co., D.R.P. 105501; *C.* **1900** I, 78). Aus der Dinitroanthrarufindisulfonsäure durch Einwirkung von Schwefelsesquioxyd (B. & Co., D.R.P. 108362, 115858; *C.* **1900** I, 1181; **1901** I, 923). — Hübsche Krystallnadeln. Löst sich leicht in reinem Wasser mit rein blauer Farbe und wird durch Zusatz von Säure wieder ausgefällt; unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Die Lösung in verdünnter Natronlauge ist rein grünstichig blau. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist rein gelb, wird auf Zusatz von Borsäure grünblau und zeigt nun ein sehr charakteristisches Absorptionsspectrum. Färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade blau, vorchromirte Wolle grünblau. Liefert bei der Abspaltung der Sulfogruppen das 4,8-Diamino-1,5-Dioxyanthrachinon (S. 306). Giebt mit stark alkalischen Reductionsmitteln (Schwefelalkalien) in der Wärme direct die Monosulfonsäure des Diaminoanthrarufins (s. o.) (B. & Co., D.R.P. 119228; *C.* **1901** I, 807). Durch Behandeln in verdünnter, wässeriger, neutraler oder schwach saurer Lösung mit Benzylchlorid bei 80—90° entsteht ein blauer benzylirter Farbstoff (B. & Co., D.R.P. 115857; *C.* **1900** II, 1190).

Chinonimid aus Diaminoanthrarufindisulfonsäure $C_{14}H_6O_{10}N_2S_2$ = [Strukturformel: NH, O, CO, SO_3H, SO_3H, CO, O, NH]. *B.* Durch Einwirkung von Schwefelsesquioxyd auf Dinitroanthrarufindisulfonsäure (S. 306) und Vermischen der Schmelze mit 75—95%iger Schwefelsäure (B. & Co., D.R.P. 113724; *C.* **1900** II, 831). — Blaue Nadeln. Durch Reduction entsteht Diaminoanthrarufindisulfonsäure (s. o.). Die Lösung in Schwefelsäure giebt beim Erwärmen mit Borsäure Diaminoanthrachrysondisulfonsäure (S. 313) (B. & Co., D.R.P. 119756; *C.* **1901** I, 1027).

Bromdiaminoanthrarufinmonosulfonsäure $C_{14}H_9O_7N_2BrS$ = $C_{14}H_2O_2Br(NH_2)_2(OH)_2.SO_3H$ s. B. & Co., D.R.P. 114200; *C.* **1900** II, 930.

4,8-Dihydroxylamino-1,5-Dioxyanthrachinondisulfonsäure(2,6) (?) $C_{14}H_{10}O_{12}N_2S_2$ = $(HO_3S)(HO.NH)(HO)C_6H:(CO)_2:C_6H(OH)(NH.OH)(SO_3H)$. *B.* Durch partielle Reduction von Dinitroanthrarufindisulfonsäure (S. 306) (B. & Co., D.R.P. 100137: *C.* **1899** I, 655). — Verhalten gegen wasserentziehende Mittel: B. & Co., D.R.P. 116746; *C.* **1901** I, 149. Blauer Farbstoff.

Diphenyläther des 1,5-Disulfhydrylanthrachinons $C_{26}H_{16}O_2S_2$ = $C_6H_5.S.C_6H_3:(CO)_2:C_6H_3.S.C_6H_5$. *B.* Aus 1,5-Dinitroanthrachinon (S. 295) und Thiophenol (Spl. Bd. II, S. 467) in Gegenwart von Alkali (Bayer & Co., D.R.P. 116951; *C.* **1901** I, 210). — Orangerothe Tafeln aus Xylol. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig. Schmelzp.: 247°. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe.

f) ***Chrysazin** (*S. 427—429*). *Wird in der neueren Patentlitteratur als* 1,8-**Dioxyanthrachinon** $HO.C_6H_3(CO)_2C_6H_3.OH$ *betrachtet.* *B.* Entsteht neben Anthrarufin (S. 305) aus rohem Diaminoanthrachinon (vgl. S. 297) mittels salpetriger Säure in conc. schwefelsaurer Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 97688; *Frdl.* **V**, 274).

Dimethyläther $C_{16}H_{12}O_4$ = $C_{14}H_6O_2(OCH_3)_2$. *B.* Aus rohem Dinitroanthrachinon (vgl. S. 295—296) durch Behandlung mit methylalkoholischem Natron (neben Anthrarufindimethyläther, S. 305) (H. F., D.R.P. 77818; *Frdl.* **IV**, 304). — Rubinrothe, rhomboëderförmige Krystalle. Schmelzp.: 215°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Nitrirung u. s. w.: H. F., D.R.P. 130458; *C.* **1902** I, 1084.

Dichlorchrysazin und **Dibromchrysazin** s. Bayer & Co., D.R.P. 127699; *C.* **1902** I, 338.

4,5-Dinitro-1,8-Dioxyanthrachinon, Di-p-nitrochrysazin $C_{14}H_6O_8N_2$ = $(NO_2)(HO)C_6H_2:(CO)_2:C_6H_2(OH)(NO_2)$. *B.* Durch Nitriren von Chrysazin (s. o.) in conc. Schwefelsäure (Bayer & Co., D.R.P. 98639; *C.* **1898** II, 949). — Krystallinische Flocken. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit hellgelber, in verdünnter Natronlauge mit gelbrother und in Ammoniak mit weinrother Farbe. Färbt chromirte Baumwolle kräftig dunkelblau.

* **Tetranitrochrysazin, Chrysamminsäure** $C_{14}H_4O_{12}N_4 = C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$ (*S. 427 bis 428*). Giebt mit Theerkohlenwasserstoffen Verbindungen, welche zum mikrochemischen Nachweis der Kohlenwasserstoffe geeignet sind (Behrens, *R.* **19**, 388). Färbt Beizen nur schwach an (Liebermann, *B.* **35**, 1497).

4,5-Diamino-1,8-Dioxyanthrachinon, Di-p-aminochrysazin $C_{14}H_{10}O_4N_2 = (NH_2)(HO)C_6H_2:(CO)_2:C_6H_2(OH)(NH_2)$. *B.* Durch Reduction des Di-p-nitrochrysazins (S. 307) (Bayer & Co., D.R.P. 100138; *C.* **1899** I, 655). — Blauer Farbstoff. Die Lösung in conc. reiner Schwefelsäure ist gelb, in Alkalien grünblau. Methylirung: Höchster Farbw., D.R.P. 125576; *C.* **1901** II, 1187.

4,5-Dinitro-1,8-Dioxyanthrachinondisulfonsäure, Dinitrochrysazindisulfonsäure $C_{14}H_6O_{14}N_2S_2 = C_{14}H_2O_2(OH)_2(NO_2)_2(SO_3H)_2$ s. Bayer & Co., D.R.P. 100136, 101805, 115858, 119228, 119229; *Frdl.* **V**, 248; *C.* **1899** I, 1170; **1901** I, 807, 867, 923.

Bromdinitrochrysazinmonosulfonsäure $C_{14}H_5O_{11}N_2BrS = C_{14}H_2O_2Br(NO_2)_2(OH)_2.SO_3H$ s. Bayer & Co., D.R.P. 114200; *C.* **1900** II, 930.

4,5-Diaminochrysazinmonosulfonsäure(2) $C_{14}H_{10}O_7N_2S = (NH_2)(OH)C_6H_2:(CO)_2:C_6H(OH)(NH_2)(SO_3H)$. *B.* Aus der Disulfonsäure (s. u.) oder aus Dinitrochrysazindisulfonsäure (vgl. oben) durch stark alkalische Reductionsmittel (Schwefelalkalien) in der Wärme (B. & Co., D.R.P. 119228; *C.* **1901** I, 807; vgl. auch: B. & Co., D.R.P. 108578, 110880; *C.* **1900** I, 1178; **1900** II, 546). Aus Di-p-aminochrysazin (s. o.) durch Behandlung mit Sulfurirungsmitteln (B. & Co., D.R.P. 117893; *C.* **1901** I, 550). — Fast unlöslich in saurem, schwer löslich in reinem Wasser. Lösung in conc. Schwefelsäure gelb, auf Zusatz von Borsäure violettroth mit braunrother Fluorescenz. In verdünnten Alkalien löslich mit rein blauer Farbe. Färbt Wolle blau.

4,5-Diaminochrysazindisulfonsäure(2,7) (?) $C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2 = (SO_3H)(NH_2)(HO)C_6H:(CO)_2:C_6H(OH)(NH_2)SO_3H$. *B.* Durch auf einander folgendes Sulfuriren, Nitriren und Reduciren von Chrysazin (S. 307) (B. & Co., D.R.P. 100136; *Frdl.* **V**, 248). Durch elektrolytische Reduction der Dinitrochrysazindisulfonsäure (vgl. oben) (B. & Co., D.R.P. 105501; *C.* **1900** I, 78). Aus der Dinitrochrysazindisulfonsäure durch Einwirkung von Schwefelsesquioxyd (B. & Co., D.R.P. 108362; *C.* **1900** I, 1181; vgl. auch D.R.P. 113724; *C.* **1900** II, 831). Aus Dinitrochrysazindisulfonsäure durch Behandlung mit Schwefelsesquioxyd (Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure) in Gegenwart von Borsäure bei 30—50° und Eingiessen der grünblauen Schmelze in Wasser (B. & Co., D.R.P. 115858; *C.* **1901** I, 923). — Krystallnadeln. Ziemlich leicht löslich in reinem Wasser mit rein blauer Farbe, leicht in conc. Salzsäure und Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die Lösung in Alkalien ist rein grünblau. Benzylirung: B. & Co., D.R.P. 115857; *C.* **1900** II, 1190.

Bromdiaminochrysazinmonosulfonsäure $C_{14}H_9O_7N_2BrS = C_{14}H_2O_2Br(NH_2)_2(OH)_2(SO_3H)$ s. B. & Co., D.R.P. 114200; *C.* **1900** II, 930.

4,5-Dihydroxylaminchrysazindisulfonsäure(2,7) (?) $C_{14}H_{10}O_{12}N_2S_2 = (SO_3H)(HO.NH)(HO)C_6H:(CO)_2:C_6H(OH)(NH.OH)(SO_3H)$. *B.* Durch partielle Reduction von Dinitrochrysazindisulfonsäure (vgl. oben) (B. & Co., D.R.P. 100137; *C.* **1899** I, 655). Aus Dinitrochrysazindisulfonsäure durch Schwefelsesquioxyd bei 40—50°, zweckmässig in Gegenwart von Borsäure (B. & Co., D.R.P. 119229; *C.* **1901** I, 867). — Blauer Farbstoff. Verhalten gegen wasserentziehende Mittel: B. & Co., D.R.P. 116746; *C.* **1901** I, 149.

Bis-p-äthoxyphenyläther des 1,8(?)-Disulfhydrylanthrachinons $C_{30}H_{24}O_4S_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.S.C_6H_3:(CO)_2:C_6H_3.S.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus 1,8(?)-Dinitroanthrachinon (S. 295) und Monothiohydrochinon-O-Aethyläther (Spl. Bd. II, S. 574) in Gegenwart von Alkali (Bayer & Co., D.R.P. 116951; *C.* **1901** I, 210). — Orangerothe Nadeln aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 251°.

g) * **1,7-Dioxyanthrachinon** (*S. 429*). Durch Behandeln der durch successives Sulfuriren und Nitriren von 1,7-Dioxyanthrachinon entstehenden Dinitrodioxyanthrachinondisulfonsäure in saurer oder alkalischer Lösung mit Reductionsmitteln entsteht ein violetter Farbstoff (Bayer & Co., D.R.P. 104317; *C.* **1899** II, 924).

h) ***2,3-Dioxyanthrachinon, Hystazarin** (*S. 429*). *B.* Entsteht neben Alizarin (S. 302) aus der 3,4-Dimethoxybenzoyl-o-Benzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1972, Z. 20 v. u.) durch 10—20 Minuten langes Erhitzen mit dem 40-fachen Gewicht conc. Schwefelsäure auf 200—205° oder aus 30 g Brenzkatechin (Spl. Bd. II, S. 545) durch 30 Minuten langes Erhitzen mit 42 g Phtalsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1048) und 300 g conc. Schwefelsäure auf 180—200° (Liebermann, Hohenemser, *B.* **35**, 1778). — Unlöslich in siedendem Toluol. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung grün. Geht durch längeres Erhitzen mit conc. Schwefelsäure aus 200—205° partiell in Alizarin über. Färbt Eisen-, Chrom- und Aluminium-Beizen nur etwa $^1/_6$—$^1/_8$ so stark wie Alizarin an, giebt aber mit einigen anderen Oxyden („Scheurer'sche Beizen") lebhaft gefärbte Lacke (L., *B.* **35**, 1496).

S. 429, Z. 22 v. u. vor: „Schöller“ schalte ein: „Liebermann“.
S. 429, Z. 21 v. u. hinter: „B. 21“ schalte ein: „2501“.

i) *2,6-Dioxyanthrachinon, Anthraflavinsäure (*S. 430—431*). *B.* Aus α-Anthrachinondisulfonsäure (Hptw. Bd. III, S. 216) bezw. 2-Oxyanthrachinonsulfonsäure(6) (S. 301) durch Erhitzen mit Erdalkalihydraten unter Druck (Höchster Farbw., D.R.P. 106505; *C.* **1900** I, 741). — Oxydation zu einem Hexaoxyanthrachinon: Bayer & Co., D.R.P. 69842; *Frdl.* **III**, 224.

Dinitroanthraflavinsäure $C_{14}H_6O_8N_2 = C_{14}H_4O_2(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Aus Anthraflavinsäure (s. o.) durch die berechnete Menge HNO_3 (Höchster Farbw., D.R.P. 112179; *C.* **1900** II, 700). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: über 300°. Sehr wenig löslich in Wasser, Eisessig und Benzol, leicht in Alkohol. Leicht löslich mit orangerother Farbe in Natronlauge, Soda, Natriumacetatlösung, Kalk- und Baryt-Wasser.

Anthraflavinsäuredisulfonsäure, Disulfoanthraflavinsäure $C_{14}H_8O_{10}S_2 = C_{14}H_4O_2(OH)_2(SO_3H)_2$. *B.* Durch Sulfuriren der Anthraflavinsäure (s. o.) (Höchster Farbw., D.R.P. 99874; *C.* **1899** I, 464). — Bildet ein schön krystallisirendes saures Kaliumsalz $C_{14}H_4O_2(OH)_2(SO_3K)_2$ (hellgelbe Blättchen oder Nadeln), das sich in heissem Wasser und warmer conc. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe löst.

Dinitrodisulfoanthraflavinsäure $C_{14}H_6O_{14}N_2S_2 = C_{14}H_2O_2(OH)_2(SO_3H)_2(NO_2)_2$. *B.* Durch Nitriren der Disulfoanthraflavinsäure (s. o.) (H. F., D.R.P. 99874; *C.* **1899** I, 464). — Leicht löslich in Wasser mit braungelber Farbe, welche durch Alkalizusatz in grüngelb umschlägt, löslich in warmer conc. Schwefelsäure mit grünstichig gelber Farbe. Charakteristisch sind das in rothen Nadeln krystallisirende neutrale und das in orangegelben Nadeln krystallisirende saure Kaliumsalz.

Diaminodisulfoanthraflavinsäure $C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2 = C_{14}H_4O_4(NH_2)_2(SO_3H)_2$. *B.* Durch Reduction von Dinitrodisulfoanthraflavinsäure (s. o.) (H. F., D.R.P. 99611; *C.* **1899** I, 399). — Das saure Kaliumsalz krystallisirt in rothen Nadeln. Die rothe Farbe der wässerigen Lösung schlägt durch Alkalizusatz in ein intensives Blauroth um. Löst sich in conc. Schwefelsäure orangefarbig.

k) *2,7-Dioxyanthrachinon, Isoanthraflavinsäure (*S. 431*). **Disulfoisoanthraflavinsäure** $C_{14}H_8O_{10}S_2 = C_{14}H_6O_4(SO_3H)_2$. *B.* Durch Sulfuriren der Isoanthraflavinsäure (Hptw. Bd. III, S. 431) (Höchster Farb., D.R.P. 99612; *C.* **1899** I, 399). — Das saure Kaliumsalz krystallisirt aus Wasser in hellgelben, flimmernden Blättchen. Löst sich in conc. Schwefelsäure orangefarbig. Die gelbe wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkali roth.

Dinitrodisulfoisoanthraflavinsäure $C_{14}H_6O_{14}N_2S_2 = C_{14}H_4O_4(NO_2)_2(SO_3H)_2$. *B.* Durch Nitriren der Disulfoisoanthraflavinsäure (s. o.) (H. F., D.R.P. 99612; *C.* **1899** I, 400). — Das Kaliumsalz krystallisirt in orangefarbenen bis braungelben Krystallen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (auch kaltem), löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die wässerige Lösung wird durch Alkalizusatz gelbroth gefärbt.

Diaminodisulfoisoanthraflavinsäure $C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2 = C_{14}H_4O_4(NH_2)_2(SO_3H)_2$. *B.* Durch Reduction der Dinitrodisulfoisoanthraflavinsäure (s. o.) (H. F., D.R.P. 99612; *Frdl.* **V**, 260). — Das Kaliumsalz bildet rothe Kryställchen Die rothe Farbe der wässerigen Lösung schlägt auf Alkalizusatz in Blauroth um. Löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Durch Oxydation entsteht eine Tetraoxyanthrachinondisulfonsäure

*Trioxyanthrachinon $C_{14}H_8O_5 = C_{14}H_5O_2(OH)_3$ (*S. 432—436*). Trioxyanthrachinonsulfonsäuren entstehen durch Verschmelzen von Dioxyanthrachinondisulfonsäuren mit Alkalien (Bayer & Co., D.R.P. 103686; *C.* **1899** II, 640).

a) *1,2,3-Trioxyanthrachinon, Anthragallol $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$ (*S. 432—433*). *B.* Aus 1,3-Dinitro-2-Oxyanthrachinon (S. 300) durch Reduction in stark alkalischer Lösung oder aus dem entsprechenden Diaminooxyanthrachinon durch Kochen mit Salzsäure unter Druck oder durch Tetrazotirung und Zersetzung der Tetrazoverbindung (Simon, D.R.P. 119755; *C.* **1901** I, 979). — Krystallinisches, dunkelbraunes Pulver. In siedendem Wasser sehr wenig löslich mit röthlichgelber Farbe, in Alkohol (röthlichgelb), in Chloroform (grünlichgelb) löslich, in Aether schwer löslich (gelb). Die Lösung in H_2SO_4 wird durch Wasser gefällt. In Ammoniak und Alkalien leicht löslich mit brauner Farbe. In alkalischer Lösung entsteht durch Luftoxydation eine Verbindung $C_{12}H_{10}O_5$ (s. u.) (M. Bamberger, Prätorius, *M.* **22**, 587). Anthragallol geht beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure in 1,2,3,4-Tetraoxyanthrachinon (S. 314) über (Bayer & Co., D.R.P. 86968; *Frdl.* **IV**, 276). — Salze (Perkin, *Soc.* **75**, 435) $Na.C_{14}H_7O_5$. Aus Anthragallol und Natriumacetat. Glänzende, fast schwarze Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in kochendem Wasser. — $K.C_{14}H_7O_5$. Gleicht dem Natriumsalz. —

$Ba(C_{14}H_7O_5)_2$. Aus dem Kaliumsalz und $BaCl_2$. Schwarzes amorphes Pulver. Kaum löslich in kochendem Wasser.

Verbindung $C_{12}H_{10}O_5$. *B.* Beim Hindurchleiten von Luft durch eine stark alkalische Anthragallollösung (S. 309) (B., P., *M.* **22**, 587). — Schwefelgelbe, tafelförmige Krystalle. Schmelzp : 197°. Löslich in Aether, Alkohol und Wasser, in Alkalien mit blutrother Farbe. — $Ag_2.C_{14}H_8O_5$. Entsteht beim Kochen mit Silbercarbonat.

Methylderivat der Verbindung $C_{12}H_{10}O_5$ (s. o.) $C_{13}H_{12}O_5 = C_{12}H_9O_5.CH_3$. *B.* Entsteht beim Schütteln einer Lösung in stark verdünnter Kalilauge mit Dimethylsulfat (Hptw. Bd. I, S. 331), bei Einwirkung von CH_3J und CH_3ONa, sowie durch Kochen der mit HCl angesäuerten, methylalkoholischen Lösung (B., P.). — Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 135°.

Synthetischer Anthragalloldimethyläther $C_{16}H_{12}O_5 = (CH_3.O)_2(HO)C_{14}H_5O_2$. *B.* Durch Einwirkung von Dimethylsulfat (Hptw. Bd. I, S. 331) auf Anthragollol (S. 309) (B., Böck, *M.* **22**, 735). — Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Löslich in Kalilauge mit rother Farbe.

***Monoäthyläther** $C_{16}H_{12}O_5 = (C_2H_5.O)(OH)_2C_{14}H_5O_2$ (*S. 432—433*). a) *2-Aethyläther (*S. 432*). *B.* Aus Monokaliumanthragallol (S. 309) und C_2H_5J (Pe., *Soc.* **75**, 446).

S. 433, Z. 6 v. o. statt: „144°" lies: „134°".

Tribenzoylanthragallol $C_{35}H_{20}O_8 = C_6H_4(CO)_2C_6H(O.CO.C_6H_5)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Anthragallol (S. 309) mit Benzoylchlorid am Rückflusskühler (B., Bö., *M.* **18**, 297). — Schwefelgelbe Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 207°. Wird beim Umkrystallisiren aus Eisessig theilweise verseift.

4-Chloranthragallol $C_{14}H_7O_5Cl = C_6H_4(CO)_2C_6Cl(OH)_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Anthragallol (S. 309) in Eisessig (Slama, *C.* **1899** II, 966). Durch Einwirkung von absolut-alkoholischer Salzsäure auf Pseudonitroanthragallol (S. 311) (M. Bamberger, Böck, *M.* **22**, 722). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 223° (B., B.); 220° (Sl.). Löslich in Alkohol, Eisessig und Xylol, unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform. Löslich in Kalilauge und Ammoniak mit grüner, in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe.

Triacetylderivat $C_{20}H_{13}O_8Cl = C_{14}H_4O_2(O.CO.CH_3)_3Cl$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 187°. Löslich in siedender Kalilauge mit rother Farbe (Sl., *C.* **1899** II, 966).

Tribenzoylderivat $C_{35}H_{19}O_8Cl = C_{14}H_4O_2(O.CO.C_6H_5)_3Cl$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 209° (Sl., *C.* **1899** II, 966).

4-Bromanthragallol $C_{14}H_7O_5Br = C_6H_4(CO)_2C_6Br(OH)_3$. *B.* Durch Bromiren von Anthragallol (S. 309) (Slama, *C.* **1899** II, 966). Aus β-Aminoalizarin (S. 303), Brom und Wasser (Bayer & Co., D.R.P. 126015; *C.* **1901** II, 1242). — Gelbe bis braune Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 212° (Sl.); 217° (B. & Co.). Zersetzt sich bei der Destillation im Vacuum. Salpetrige Säure wirkt zerstörend ein. Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht Benzoësäure. Giebt beim Schmelzen mit KOH 1,2,3,4-Tetraoxyanthrachinon (S. 314).

Triacetylderivat $C_{20}H_{13}O_8Br = C_{14}H_4O_2(O.CO.CH_3)_3Br$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 178° (Sl., *C.* **1899** II, 966).

Tribenzoylderivat $C_{35}H_{19}O_8Br = C_{14}H_4O_2(O.CO.C_6H_5)_3Br$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 206°. Schwer löslich in Eisessig und Alkohol (Sl., *C.* **1899** II, 966).

Nitroanthragallol $C_{14}H_7O_7N$. a) α-Nitroanthragallol $C_{14}H_7O_5(NO_2)$. *B.* Scheidet sich durch Zersetzung der wässerigen Lösung von Pseudonitroanthragallol (S. 311) sehr rasch beim Kochen zu 80% der Ausgangsverbindung aus (M. Bamberger, Böck, *M.* **18**, 288). — Dunkelrubinrothe Säulen mit 1 Mol. Krystallbenzol (aus Alkohol + Benzol) (B., B., *M.* **22**, 718). Schmilzt bei 224° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, Aether und Chloroform, kaum in Wasser und Petroleumäther. Wird von Alkalien grün, von conc. Schwefelsäure roth bis braun gelöst. Liefert, mit HNO_3 oxydirt, Phtalsäure (Spl. Bd. II, S. 1047). Das Absorptionsspectrum der alkoholischen Lösung zeigt bei grösserer Verdünnung der Lösung sprungweise ansteigende Absorption gegen Violett. Giebt mit Aluminium- oder Eisen-Beizen lichtbraune Töne.

Triacetylderivat $C_{20}H_{13}O_{10}N = C_{14}H_4O_2(NO_2)(O.C_2H_3O)_3$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder von Acetylchlorid auf α-Nitroanthragallol (s. o.) (B., B., *M.* **22**, 719). — Citronengelbe Nadeln (aus Essigsäureanhydrid + Eisessig). Schmelzpunkt: 233°.

b) β-Nitroanthragallol $C_{14}H_7O_5(NO_2)$. *B.* Durch spontane Zersetzung der alkoholischen Lösung von Pseudonitroanthragallol (S. 311) langsam schon in der Kälte, rasch beim Kochen (B., B., *M.* **18**, 291). — Goldgelbe Nadeln (aus heissem Alkohol). Verkohlt beim Erhitzen ohne zu Schmelzen. Schwer löslich in Aether, Benzol und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, kaum in Wasser. Wird von Alkalien grün, von conc. Schwefel-

säure roth gelöst. Zeigt in alkoholischer Lösung ziemlich gleichmässige Absorption von Roth bis Gelb und von Blaugrün bis Ultraviolett. Giebt mit Aluminium- oder Eisen-Beizen lichtbraune Töne. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure (Spl. Bd. II, S. 1047).

c) Pseudonitroanthragallol $C_{14}H_4O_2(OH)_3.N{<}^{O}_{O}$ (?) (vgl. B., B., *M.* **22**, 728). *B.* Durch Nitriren von Anthragallol (S. 309) bei —18° mit rauchender Salpetersäure, sowie durch Einwirkung der Dämpfe von wasserfreier Salpetersäure auf trockenes Anthragallol (B., B., *M.* **18**, 283; **22**, 717). — Leuchtend hochroth gefärbtes, fein krystallines Pulver, in Lösung sehr leicht zersetzlich. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Chloroform, Benzol und Xylol mit rother bis gelber, in Alkalien mit grüner Farbe. Das Absorptionsspectrum der alkoholischen Lösung zeigt ein Maximum im Gelbgrün und eines im Blau. Giebt mit Aluminium- oder Eisen-Beizen lichtbraune Töne. Durch Kochen mit Wasser entsteht sehr reichlich α-Nitroanthragallol (S. 310), durch Zersetzung mit Alkohol — langsam schon in der Kälte — β-Nitroanthragallol (S. 310); beide Reactionen sind von Gasentwickelung (CO_2, NO, N) begleitet. Alkoholische Salzsäure erzeugt Chloranthragoll (S. 310), warme wasserfreie Ameisensäure α-Nitroanthragallol, Acetylchlorid eine Verbindung $C_{16}H_{10}O_8NCl$ (s. u.).

Verbindung $C_{16}H_{10}O_8NCl$. *B.* Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Pseudonitroanthragallol (s. o.) (B., B., *M.* **22**, 726). — Rothe, schwach bläulich schimmernde Krystalle. Schwer löslich in den gebräuchlichen Solventien mit gelber Farbe. Beim Erhitzen erfolgt von ca. 110° ab Braunfärbung und Abspaltung von Acetylchlorid.

Nitro-Tribenzoylanthragallol $C_{35}H_{19}O_{10}N = C_6H_4(CO)_2C_6(NO_2)(O.CO.C_6H_5)_3$. *B.* Durch Nitriren von Tribenzoylanthragallol (S. 310) mit rauchender Salpetersäure bei 30° (B., B., *M.* **18**, 299). — Aus Eisessig goldgelbe Kryställchen. Schmelzp.: 209°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Aminoanthragallol $C_{14}H_9O_5N = C_{14}H_7O_5(NH_2)$. *B.* Aus α-Nitroanthragallol (S. 310) durch Behandeln mit Schwefelammon (M. Bamberger, Böck, *M.* **18**, 293). — Braune Nadeln aus Essigäther. Löslich in Wasser, Alkohol, Essigäther und Benzol roth, in Alkalien tief blutroth. Zeigt drei Absorptionsstreifen im Gelbgrün, Grün und Hellblau. Färbt mit Aluminium-Salzen rothviolett, mit Eisen-Salzen grauviolett.

Das Aminoanthragallol aus β-Nitroanthragallol (S. 310) ist dem obigen äusserst ähnlich, wahrscheinlich damit identisch (B., B.).

***Anthragallolamid** $C_{14}H_9O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2.NH_2$ (*S. 433*). Nitrirung: B., B., *M.* **22**, 732.

Anthragallolsulfonsäure s. Bayer & Co., D.R.P. 125575; *C.* **1901** II, 1139.

b) *1,2,4-Trioxyanthrachinon, Purpurin $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$ (*S. 433—434*). *B.* Bei allmählichem Eintragen von 2 Thln. Ammoniumpersulfat (mit 4,87% activem Sauerstoff) zur Lösung von 1 Thl. Alizarin (S. 302) in 20 Thln. Schwefelsäure (18 Thle. rauchende Schwefelsäure mit 25% SO_3 und 3 Thle. Schwefelsäure von 66° Bé.) (Wacker, *J. pr.* [2] **54**, 90). Durch 2½—3-stdg. Erhitzen von 5 g Alizarin mit conc. Schwefelsäure auf 225° (Liebermann, Hohenemser, *B.* **35**, 1781). Aus α-Aminoalizarin (S. 303) mittels salpetriger Säure in conc. schwefelsaurer Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 97688; *C.* **1898** II, 696). Beim Schmelzen von 2-Bromchinizarin (S. 304) mit Natron (Bayer & Co., D.R.P. 114199; *C.* **1900** II, 884). — In Toluol viel leichter löslich als Alizarin (L., H.). Molekulare Verbrennungswärme: 1405,8 Cal. bei constantem Druck (Valeur, *A. ch.* [7] **21**, 568). Durch Reduction mit Zinkstaub in ganz schwach alkalischer, neutraler oder in saurer Lösung erhält man Reductionsproducte des Chinizarins, und zwar zunächst Leukochinizarin I (goldgelbe Blättchen, in heissem Alkohol leicht löslich mit bläulicher Fluorescenz), welches durch conc. Schwefelsäure schon bei 70—90° rasch in Chinizarin übergeht, dann Leukochinizarin II (Chinizarinhydrür, s. Spl. Bd. II, S. 700) (B. & Co., D.R.P. 89027; *Frdl.* **IV**, 322). Durch Erhitzen mit Anilin unter Zusatz von salzsaurem Anilin bezw. von Borsäure entsteht 2-Anilino-1,4-Dioxyanthrachinon (S. 305) bezw. Dianilinooxyanthrachinon (S. 301) (B. & Co., D.R.P. 86510; *Frdl.* **IV**, 308). Die durch Condensation von 1 Mol.-Gew. Purpurin mit 1 oder 2 Mol.-Gew. eines primären aromatischen Amins entstehenden Producte lassen sich weiterhin zu Farbstoffen nitriren (B. & Co., D.R.P. 103396; *C.* **1899** II, 550). — Salze (Perkin, *Soc.* **75**, 435): $Na.C_{14}H_7O_5$. Aus Purpurin und Natriumacetat. Rothe Nadeln. — $K.C_{14}H_7O_5$. — $Ca(C_{14}H_7O_5)_2$ und $Ba(C_{14}H_7O_5)_2$. Amorph.

S. 433, Z. 12 v. u. statt: „164" lies: „1641".

2-Methyläther $C_{15}H_{10}O_5 = C_{14}H_7O_4(O.CH_3)$. *B.* Aus Monokaliumpurpurin (s. o.) und CH_3J (P., *Soc.* **75**, 447). — Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 228—230°.

S. 434, Z. 17 v. u. statt: „$(NN_2)(OH)_2$" lies: „$(NH_2)(OH)_2$".

Purpurinsulfonsäure $C_{14}H_8O_8S = C_{14}H_7O_5.SO_3H$. *B.* Aus Alizarin (S. 302) durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure in der Wärme und dann mit 1—1,5 Mol.-Gew. HNO_3 in der Kälte (Höchster Farbw., D.R.P. 84774; *Frdl.* **IV**, 279).

Eine mit vorstehender Säure wahrscheinlich identische Purpurinsulfonsäure entsteht aus α-Aminoalizarinsulfonsäure (vgl. S. 304) mittels salpetriger Säure in conc. schwefelsaurer Lösung (H. F., D.R.P. 97688; *C.* **1898** II, 696).

c) *1,2,5(?)-Trioxyanthrachinon, Oxychrysazin, Oxyanthrarufin (*S. 434 bis 435*). Oxydation mittels rauchender Schwefelsäure: Bayer & Co., D.R.P. 67063; *Frdl.* **III**, 203. Oxydation mit MnO_2 oder As_2O_5 in schwefelsaurer Lösung: B. & Co., D.R.P. 68114; *Frdl.* **III**, 220.

d) *1,2,6-Trioxyanthrachinon, Flavopurpurin (*S. 435—436*). *B.* Durch 20 Minuten langes Erhitzen des Trimethyläthers (s. u.) mit $AlCl_3$ auf 210° (Bistrzycki, Yssel de Schepper, *B.* **31**, 2800). — Fängt bei 160° an zu sublimiren (Schunck, Römer, *B.* **13**, 42). Oxydation in Schwefelsäure zu höher hydroxylirten Anthrachinonen: Bayer & Co., D.R.P. 60855, 62504, 67061, 69842; *Frdl.* **III**, 198, 202, 213, 223. Oxydation der Flavopurpurinsulfonsäure mit HNO_3: Höchster Farbw., D.R.P. 86151; *Frdl.* **IV**, 280.

Trimethyläther $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3.O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_3.O.CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 3,4,7-Trimethoxyanthron(9) (S. 178) mit CrO_3 in Eisessig (B., Y. de Sch., *B.* **31**, 2799). — Gelbe Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 225°. Ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in heissem Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 210° Flavopurpurin (s. o.).

S. 435, Z. 19 v. u. streiche den Passus: „Fängt bei 160° an zu sublimiren (Schunck, Römer, B. **13**, *42)“.*

Ueber **Nitroflavopurpurine** und **Aminoflavopurpurine** siehe: Höchster Farbw., D.R.P. 54624; *Frdl.* **II**, 122; D.R.P. 70515, 70665; *Frdl.* **III**, 253, 262; Bayer & Co., D.R.P. 69933, 74598; *Frdl.* **III**, 224, 264; D.R.P. 126015; *C.* **1901** II, 1242.

e) *1,2,7-Trioxyanthrachinon, Anthrapurpurin (*S. 436*). Oxydation in Schwefelsäure zu höher hydroxylirten Anthrachinonen: Bayer & Co., D.R.P. 60855, 62504, 67061, 69842; *Frdl.* **III**, 198, 202, 213, 223.

Oxydation der Anthrapurpurinsulfonsäure mit HNO_3: Höchster Farbw., D.R.P. 86151; *Frdl.* **IV**, 280.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_7 = C_{14}H_5O_2(OH)(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Aus Anthrapurpurin (s. o.) durch gelinde Acetylirung (Knoll & Co., D.R.P. 117730; *C.* **1901** I, 548). Aus Anthrapurpurintriacetat (s. u.) und Anthrapurpurin bei 200° (Kn. & Co., D.R.P. 122145; *C.* **1901** II, 250). — Glänzende Schuppen. Leicht löslich in heissem Eisessig, schwer in Alkohol. Schmelzpunkt: 175—178°. Kohlensaure Alkalien scheiden Anthrapurpurin ab. Ist zur Verwendung als Abführmittel unter dem Namen „Purgatin“ vorgeschlagen (Gottlieb, Vieth; vgl. Ewald, *P. C. H.* **42**, 423).

* **Triacetat** $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5O_2(O.C_2H_3O)_3$ (*S. 436*). Giebt mit Anthrapurpurin bei 200° Anthrapurpurindiacetat (s. o.) (Kn. & Co., D.R.P. 122145; *C.* **1901** II, 250).

Ueber **Nitroanthrapurpurine** und **Aminoanthrapurpurine** siehe: Höchster Farbw., D.R.P. 54624; *Frdl.* **II**, 122; D.R.P. 70515, 70665; *Frdl.* **III**. 253, 262; Bayer & Co., D.R.P. 69933, 74598; *Frdl.* **III**, 225, 264; D.R.P. 126015; *C.* **1901** II, 1242.

***Tetraoxyanthrachinon** $C_{14}H_8O_6 = C_{14}H_4O_2(OH)_4$ (*S. 436—438*). b) *1,3,5,7-Tetraoxyanthrachinon, Anthrachryson $(HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (*S. 436—437*). *Darst.* Durch 3—5-stdg. Erhitzen von 3,5-Dioxybenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 1030) mit 10 Thln, conc. Schwefelsäure (Hohenemser, *B.* **35**, 2305). — Oxydation in Schwefelsäure: Bayer & Co., D.R.P. 65375, 68123; *Frdl.* **III**, 208, 222. Einführung von Hydroxylgruppen durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure, welche die OH-Gruppen in Borsäureester verwandelt und so vor weiterer Oxydation schützt: B. & Co., D.R.P. 81481; *Frdl.* **IV**, 272. Durch Erhitzen mit conc. Ammoniak auf 150—200° entsteht ein braunschwarzer Farbstoff, welcher reducirt als Küpenfarbstoff benutzt werden kann (Höchster Farbw., D.R.P. 83068; *Frdl.* **IV**, 340). Anthrachryson färbt Eisen-, Chrom- und Aluminium-Beizen nur schwach, einige der „Scheurer'schen Beizen“ dagegen besser an (Liebermann, *B.* **35**, 1497).

Dibromanthrachryson $C_{14}H_6O_6Br_2 = C_{14}H_2O_2Br_2(OH)_4$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Anthrachrysondisulfonsäure (S. 313) in heisser, wässeriger Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 78642; *Frdl.* **IV**, 331). — Oxydation mit conc. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure: B. & Co., D.R.P. 81962; *Frdl.* **IV**, 276.

Dinitroanthrachryson $C_{14}H_6O_{10}N_2 = C_{14}H_2O_2(OH)_4(NO_2)_2$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von Dinitroanthrachrysondisulfonsäure (S. 313) mit verdünnten Mineralsäuren auf

130—160° (Höchster Farbw., D.R.P. 71964; *Frdl.* III, 244). — Gelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 300°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig. Lösung in verdünnten Alkalien rothbraun. Reduction mit Natriumsulfid oder in saurer Lösung zu Beizenfarbstoffen: H. F., D.R.P. 81741; *Frdl.* IV, 341. Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und Borsäure entsteht ein Nitropentaoxyanthrachinon (Bayer & Co., D.R.P. 125579; *C.* **1901** II, 1188).

Tetranitroanthrachryson $C_{14}H_4O_{14}N_4 = C_{14}O_2(OH)_4(NO_2)_4$. *B.* Durch Nitriren von Anthrachryson (S. 312) in schwefelsaurer Lösung (H. F., D.R.P. 73605; *Frdl.* III, 246). — Gelbe Krystalle, die bei 280—300° verpuffen. Schwer löslich in Benzol, $CHCl_3$, sonst leicht löslich. Liefert bei der Reduction einen in heissem Wasser und Ammoniak mit blauer, in verdünnter Natronlauge mit violetter Farbe löslichen Farbstoff, der chromgebeizte Wolle grün färbt; das Natriumsalz dieses Farbstoffes ist ein schwarzes, metallglänzendes, in Wasser schwer lösliches Pulver, das chromgebeizte Wolle blaugrau bis blau färbt (H. F., D.R.P. 72552; *Frdl.* III, 245). Behandlung des Tetranitroanthrachrysons mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Schwefel: B. & Co., D.R.P. 101486; *Frdl.* V, 280. Erwärmt man Tetranitroanthrachryson in wässeriger, sodaalkalischer Lösung mit Anilin, so entsteht ein alkalilöslicher, blauschwarzer Farbstoff (H. F., D.R.P. 108420; *C.* **1900** I, 1183).

Dibromdinitroanthrachryson $C_{14}H_4O_{10}N_2Br_2$. *B.* Durch Bromirung der Dinitroanthrachrysondisulfonsäure (s. u.) (H. F., D.R.P. 97287; *C.* **1898** II, 689). — Gelbes Pulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Die Lösung in Alkalien ist rothgelb, in conc. Schwefelsäure roth mit Blaustich. Sublimirt oberhalb 200° unter theilweiser Zersetzung, ohne vorher zu schmelzen. Durch Behandeln mit Reductionsmitteln und Kochen des entstandenen Reductionsproductes mit Alkali entstehen blaue und braune Beizenfarbstoffe. Giebt beim Erhitzen mit primären Aminen in wässeriger Lösung Beizenfarbstoffe (H. F., D.R.P. 125581; *C.* **1901** II, 1241).

Ueber **Diaminoanthrachryson** $C_{14}H_{10}O_6N_2 = C_{14}H_2O_2(OH)_4(NH_2)_2$ siehe: Höchster Farbw., D.R.P. 81741, 81742; *Frdl.* IV, 338, 341; Bayer & Co., D.R.P. 106034, 119756; *C.* **1900** I, 739; **1901** I, 1027).

Anthrachysondisulfonsäure $C_{14}H_8O_{12}S_2 = C_{14}H_2O_2(OH)_4(SO_3H)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Anthrachryson (S. 312) mit rauchender Schwefelsäure auf 100°, bis sich das Reactionsproduct in Wasser völlig löst (Höchster Farb., D.R.P. 70803; *Frdl.* III, 242). — $Na_2.C_{14}H_6S_2O_{12}$. Goldgelbe, grün schillernde Prismen aus Essigsäure.

Dichloranthrachrysondisulfonsäure $C_{14}H_6O_{12}Cl_2S_2 = C_{14}O_2Cl_2(OH)_4(SO_3H)_2$ siehe H. F., D.R.P. 99078; *C.* **1898** II, 1152.

Dinitroanthrachrysondisulfonsäure $C_{14}H_6O_{16}N_2S_2 = C_{14}O_2(OH)_4(NO_2)_2(SO_3H)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Salpetersäure auf in Schwefelsäure gelöste Anthrachrysondisulfonsäure (s. o.) (H. F., D.R.P. 70806; *Frdl.* III, 243). — Grüngelbes, krystallinisches Pulver aus Eisessig. Zersetzt sich oberhalb 230°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether, Benzol und $CHCl_3$. In Alkalien mit rother Farbe löslich. Geht beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Dinitroanthrachryson (S. 312) über. Giebt beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und Borsäure zuerst eine Nitropentaoxyanthrachinondisulfonsäure, bei höherer Temperatur unter Abspaltung der Sulfogruppen 1,2,4,5,6,8-Hexaoxyanthrachinon (S. 314) (Bayer & Co., D.R.P. 125579; *C.* **1901** II, 1188). Durch Behandlung mit Zinkstaub in conc. Schwefelsäure entsteht Hexaoxyanthrachinondisulfonsäure (S. 315) (H. F., D.R.P. 94397; *Frdl.* IV, 339). Reduction mit Ferrosalzen oder mit Phenylhydrazin: H. F., D.R.P. 94399; *Frdl.* IV, 399. Durch Behandlung mit Schwefelnatrium in alkalischer Lösung entsteht ein grüner Beizenfarbstoff (Säurealizaringrün), welcher stickstofffrei ist und durch Erhitzen mit Mineralsäuren seine Sulfogruppen abspalten lässt unter Bildung von Disulfhydrylanthrachryson $C_{14}H_2O_2(OH)_4(SH)_2$ (?) (H. F., D.R.P. 73684; *Frdl* III, 246; D.R.P. 77720; *Frdl.* IV, 338). — $Na_2.C_{14}H_4O_{16}N_2S_2 + H_2O$. Goldgelbe Blättchen aus Wasser.

Diaminoanthrachrysondisulfonsäure $C_{14}H_{10}O_{12}N_2S_2 = C_{14}O_2(OH)_4(NH_2)_2(SO_3H)_2$. *B.* Durch Reduction der Dinitroanthrachrysondisulfonsäure (s. o.) (H. F., D.R.P. 73684; *Frdl.* III, 246). Man reducirt das durch Behandlung von 1,5-Dinitroanthrachinon (S. 295) mit rauchender Schwefelsäure entstehende Chinonimid durch Eingiessen der Schmelze in Natriumbisulfit-Lösung (B. & Co., D.R.P., 115002; *C.* **1900** II, 1094). Aus dem Chinonimid der Diaminoanthrarufindisulfonsäure (S. 307) durch Erwärmen der Lösung in Schwefelsäure und Borsäure (B. & Co., D.R.P. 119756; *C.* **1901** I, 1027). — Löst sich in conc. Schwefelsäure mit rein gelber Farbe, auf Zusatz von Borsäure violettblau mit charakteristischem Absorptionsspectrum. Lösung in Wasser violettblau, auf Zusatz von NaOH blau. Färbt ungebeizte Wolle rein blau.

c) *Rufiopin (*S. 437*).

Ein mit Rufiopin wahrscheinlich identisches Tetraoxyanthrachinon entsteht aus Anthrarufindisulfonsäure (vgl. S. 306) durch Kalischmelze (Bayer & Co., D.R.P. 103988; *C.* **1899** II, 922).

S. 437, Z. 32 v. u. statt: „241" lies: „240".

S. 437, Z. 18 v. u. statt: „241" lies: „240".

f) *1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon, Alizarinbordeaux, Chinalizarin $(HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (*S. 437—438*). *Darst.* {....(Schmidt, ...}; vgl. Gräbe, *B.* **23**, 3739; Bayer & Co., D.R.P. 60855 ff.; *Frdl.* III, 198—205). — Ueber einen beim Erwärmen von Alizarinbordeaux mit wässerigem Ammoniak auf 80° entstehenden Farbstoff vgl.: B. & Co., D.R.P. 72204; *Frdl.* III, 239; Oxydation dieses Productes mit MnO_2 und Schwefelsäure: B. & Co., D.R.P. 73942; *Frdl.* III, 228. Ueber die Einwirkung conc. Salpetersäure vgl.: B. & Co., D.R.P. 58480, 70782; *Frdl.* III, 250, 266. Sulfurirung: B. & Co. D.R.P. 63692; *Frdl.* III, 200.

g) 1,2,3,4-Tetraoxyanthrachinon $C_6H_4(CO)_2C_6(OH)_4$. *B.* Entsteht durch Erhitzen von Anthragallol (S. 309) mit conc. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure auf 200° bis 240° (Bayer & Co., D.R.P. 86968; *Frdl.* **IV**, 276). Aus Anthragallol durch Oxydation in kalter Schwefelsäurelösung mit Braunstein, Salpetersäure oder Persulfaten bei Gegenwart von Borsäure (B. & Co., D.R.P. 102638; *C.* **1899** II, 327). Beim Schmelzen von 4-Bromanthragallol (S. 310) mit KOH (Slama, *C.* **1899** II, 966). — Grüne Nadeln. Löslich in Kalilauge und H_2SO_4 mit rother Farbe.

Tetraacetylderivat $C_{22}H_{16}O_{10} = C_{12}H_4O_2(O.CO.CH_3)_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 205°. Löslich in siedender Kalilauge mit violettrother Farbe (S., *C.* **1899** II, 966).

h) Ueber 1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon $(HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ siehe: Bayer & Co., D.R.P. 103988; *C.* **1899** II, 922.

i) Ueber 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinon und seine Disulfonsäure siehe: Bayer & Co., D.R.P. 125579; *C.* **1901** II, 1188.

***Pentaoxyanthrachinon** $C_{14}H_8O_7 = C_{14}H_3O_2(OH)_5$ (*S. 438*). Ueber Pentaoxyanthrachinonsulfonsäuren vgl.: Bayer & Co., D.R.P. 69934; *Frdl.* III, 226. Pentaoxyanthrachinondisulfonsäuren entstehen durch Behandlung gewisser Tetraoxyanthrachinondisulfonsäuren in conc. Schwefelsäure mit der berechneten Menge Braunstein oder Salpetersäure (Höchster Farbw., D.R.P., 111919; *Frdl.* **V**, 270).

a) *1,2,5,8-x-Pentaoxyanthrachinon, Alizarincyanin R (*S. 438*). *B.* {.... (....Gattermann, ...}; Bayer & Co., D.R.P. 62018, 62506; *Frdl.* III, 212, 215). Durch Oxydation des Oxychrysazins (S. 312) mit $MnO_2 + H_2SO_4$ und Reduction des zunächst entstehenden Productes mit schwefliger Säure (B. & Co., D.R.P. 68114; *Frdl.* III, 220). — *Darst.:* B. & Co., D.R.P. 66153; *Frdl.* III, 218. — Sulfurirung: B. & Co., D.R.P. 62505; *Frdl.* III, 214. Ueber die Einwirkung conc. Salpetersäure vgl.: B. & Co., D.R.P. 70782; *Frdl.* III, 266. Durch Oxydation mit Braunstein in schwefelsaurer Lösung bei niedriger Temperatur entsteht zunächst Trioxyanthradichinon („Pentacyaninchinon"), welches auch aus der alkalischen Alizarincyaninlösung durch Luftoxydation hervorgeht, in kaltem Wasser mit violetter Farbe merklich löslich ist und durch schweflige Säure wieder zu Alizarincyanin reducirt wird (B. & Co., D.R.P. 66153; *Frdl.* III, 217), aber in schwefelsaurer Lösung beim Eintragen von Borsäure in 1,2,4,5,6,8-Hexaoxyanthrachinon (s. u.) übergeht (B. & Co., D.R.P. 119756; *C.* **1901** I, 1027).

b) *Dioxyanthragallol (*S. 438*). Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure: B. & Co., D.R.P. 69013; *Frdl.* III, 204.

S. 438, Z. 29 v. u. statt: „241" lies: „240".

S. 438, Z. 18 v. u. statt: „241" lies: „240".

***Hexaoxyanthrachinone** $C_{14}H_8O_8 = C_{14}H_2O_2(OH)_6$ (*S. 438—439*). a) *1,2,4,5,6,8-Hexaoxyanthrachinon $(HO)_3C_6H(CO)_2C_6H(OH)_3$ (*S. 438—439*). *B.* {....(Schmidt, ...; Gattermann, ...}; vgl. Bayer & Co., D.R.P. 64418 ff.; *Frdl.* III, 205 ff.). Durch Erhitzen von Anthrachryson (bezw. 3,5-Dioxybenzoësäure) (vgl. S. 312) mit Schwefelsäure von 66° Bé. in Gegenwart von Borsäure (B. & Co., D.R.P. 81481; *Frdl.* **IV**, 272). Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Erythrooxyanthrachinon (S. 300) bezw. Anthrarufin (S. 305) (B. & Co., D.R.P. 97674; *Frdl.* **V**, 261), auf Anthrachryson (B. & Co., D.R.P. 65375; *Frdl.* III, 208), auf symm. Dioxybenzoësäure (B. & Co., D.R.P. 65453; *Frdl.* III, 209), auf Pentaoxyanthrachinon (s. o.) (B. & Co., D.R.P. 69388; *Frdl.* III, 211). Durch elektrolytische Oxydation von Anthrachinon und niedriger hydroxylirten Anthrachinonen in schwefelsaurer Lösung (B. & Co., D.R.P. 74353; *Frdl.* III, 229). Die

Hydroxylirung von Anthrachinon bezw. niedriger hydroxylirten Oxyanthrachinonen zu Hexaoxyanthrachinon kann auch durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 66° Bé. + Kaliumperchlorat bewirkt werden (B. & Co., D.R.P. 89969; *Frdl.* **IV**, 277). Hexaoxyanthrachinon entsteht neben anderen Oxyanthrachinonen aus Nitroderivaten des Anthrachinons und homologer Verbindungen beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure (B. & Co., D.R.P. 83055; *Frdl.* **IV**, 297). Aus Diaminoanthrachryson (vgl. S. 313) durch Erhitzen mit Alkalien (Höchster Farbw., D.R.P. 81742; *Frdl.* **IV**, 338). Aus Dinitroanthrachrysondisulfonsäure (S. 313) durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und Borsäure auf höhere Temperatur (B. & Co.: D.R.P. 125579; *C.* **1901** II, 1188). Durch Behandlung von Hexaoxyanthrachinonsulfonsäuren (vgl. unten) in wässeriger, saurer Lösung mit Reductionsmitteln bei 100° (B. & Co., D.R.P. 103898; *Frdl.* **V**, 267). — Oxydation mit $MnO_2 + H_2SO_4$: B. & Co., D.R.P. 68113; *Frdl.* **III**, 219. Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf den Schwefelsäureester des Hexaoxyanthrachinons vgl.: B. & Co., D.R.P. 66917; *Frdl.* **III**, 234. Sulfurirung des Hexaoxyanthrachinons: B. & Co., D.R.P. 69934; *Frdl.* **III**, 226.

Hexaoxyanthrachinondisulfonsäure $C_{14}H_8O_{14}S_2 = C_{14}O_2(OH)_6(SO_3H)_2$. *B.* Aus Dinitroanthrachrysondisulfonsäure (S. 313) durch Reduction in saurer Lösung und darauf folgendes Erhitzen mit Alkalien (Höchster Farbw., D.R.P. 75490; *Frdl.* **IV**, 337). Entsteht auch durch Behandlung der Dinitroanthrachrysondisulfonsäure in conc. Schwefelsäure mit Zinkstaub (H. F., D.R.P. 94397; *Frdl.* **IV**, 339). Durch Kochen der Diaminoanthrachrysondisulfonsäure (S. 313) mit Säuren oder Wasser (H. F., D.R.P. 104367; *Frdl.* **V**, 271; vgl. auch: H. F., D.R.P. 104244, 107238; *Frdl.* **V**, 268, 269). Durch Erhitzen der durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Dinitroanthrachinon (S. 295) oder dessen Reductionsproducte erhältlichen stickstoffhaltigen Sulfonsäuren mit ganz verdünnten Alkalien oder ähnlichen Basen unter Druck (H. F., D.R.P. 104750; *Frdl.* **V**, 272). — Ist ein blauer Farbstoff.

b) *1,2,3,5,6,7-Hexaoxyanthrachinon, Rufigallussäure $(HO)_3C_6H(CO)_2C_6H(OH)_3$ (*S. 438—439*). Molekulare Verbrennungswärme: 1252,4 Cal. bei constantem Druck (Valeur, *A. ch.* [7] **21**, 569). Einwirkung von conc. Schwefelsäure + Borsäure: Bayer & Co., D.R.P. 89698; *Frdl.* **IV**, 276. Oxydation mittels rauchender Schwefelsäure: B. & Co., D.R.P. 62531; *Frdl.* **III**, 199.

Bromrufigallussäure $C_{14}H_7O_8Br = C_{14}HBrO_2(OH)_6$. *B.* Man lässt 15 kg Brom auf 10 kg in Eisessig fein vertheilte Rufigallussäure (s. o.) einwirken (Bayer & Co., D.R.P. 114263; *C.* **1900** II, 931). — Rothe Nädelchen. In organischen Lösungsmitteln sehr wenig löslich mit gelbrother Farbe; löst sich in conc. Schwefelsäure mit violetter Farbe, auf Zusatz von Borsäure blau. Färbt chromgebeizte Wolle kräftig rothbraun.

c) Ueber ein drittes Hexaoxyanthrachinon (Alizarinhexacyanin) s.: B. & Co., D.R.P. 66153, 103988; *Frdl.* **III**, 216; **V**, 266.

2a) ***Anthrachinon(1,2):*** (vgl.: Lagodzinski, *B.* **28**, 1422). *B.* Durch Oxydation von 1-Amino-2-Oxyanthracen (Spl. Bd. II, S. 540) mit CrO_3 in schwefelsaurer Lösung (L., *B.* **27**, 1438). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: ca. 180° (unter Zersetzung).

3) ****Phenanthrenchinon*** $\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ \cdot \quad \cdot \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$ (*S. 440—448*). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 1548,0 Cal. (Valeur, *Bl.* [3] **19**, 514). Beim Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht Phenanthron (S. 319) neben Phenanthryloxyd (S. 319) und Tetraphenylenfurfuran (Spl. zu Bd. III, S. 737) (Japp, Findley, *Soc.* **71**, 1115). Reagirt nicht mit Aethylmercaptan (Tarbouriech, *Bl.* [3] **25**, 313). Beim Erhitzen mit Methylamin (Spl. Bd. I, S. 596) entsteht N-Methyldiphenylenimidazol (Hptw. Bd. III, S. 445), mit Benzylamin (Spl. Bd. II, S. 286) Benzenylaminophenanthron (Hptw. Bd. III, S. 446): in beiden Fällen wird daneben Phenanthrazin (S. 321) und Phenanthroxazin (Spl. zu Bd. IV, S. 478) gebildet ({Japp, Davidson, *Soc.* **67**, 46}; *B.* **34**, 806). Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in Aetherlösung entsteht Phenanthroxazin, indem gleichzeitig Stickstoff und Benzol entstehen (Bamberger, Grob, *B.* **34**, 533). Mit Phenyl-o-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 555) und Essigsäureanhydrid + Natriumacetat entsteht Phenylphenanthrophenazoniumhydroxyd (Hptw. Bd. IV, S. 1086). Durch Condensation mit p-Arylendiamin-Thiosulfonsäuren entstehen blaue Thiazinfarbstoffe (Fries, D.R.P. 126963; *C.* **1902** I, 88). Phenanthrenchinon liefert mit Phenolen beim Kochen in Eisessig bei Gegenwart von Condensationsmitteln Additionsproducte, z. B. mit Phenol farblose Krystalle vom Schmelzp.: 204°, mit Resorcin (Spl. Bd. II, S. 564) gelbe Krystalle vom Schmelzp.: 215° (Deichler,

D.R.P. 109344; *C.* **1899** II, 360). Mit p-Anilino-m-Oxydialkylanilinen entstehen blaue, beizenfärbende Oxazinfarbstoffe (F., D.R.P. 130743; *C.* **1902** I, 1139).

S. 441, Z. 7—8 v. o. statt: „Dehydroacetonphenanthrenchinon" lies: „Anhydroacetonphenanthrenchinon".

*Additionsproducte (*S. 441*). Nitrat $C_{14}H_8O_2.HNO_3 = \begin{matrix} C_6H_4.C:O<^{H}_{NO_3} \\ \vdots \quad \vdots \\ C_6H_4.C:O \end{matrix}$ (?). Durch Lösen von Phenanthrenchinon in Salpetersäure (D: 1,4). Rothgelbe Prismen aus Salpetersäure, die von Wasser zerlegt werden (Kehrmann, Matthisson, *B.* **35**, 343).

x-Bromphenanthrenchinon $C_{14}H_7O_2Br$. *B.* Aus Hayduck's Dibromphenanthren (Hptw. Bd. II, S. 268) durch Oxydation mittels der berechneten Menge CrO_3 in Eisessiglösung (Werner, *A.* **322**, 170). — Undeutliche Krystallaggregate (aus Eisessig), von etwas dunklerer Farbe als Phenanthrenchinon. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig beim Erwärmen, schwer in Aether.

***2-Nitrophenanthrenchinon** $C_{14}H_7O_4N$ = [*im Hptw. S. 441, Z. 32 v. u. irrthümlich als* **4-(p)-Nitrophenanthrenchinon** *bezeichnet*]. *Darst.* Man kocht 10 g Phenanthrenchinon 20 Minuten mit 300 ccm Salpetersäure (D: 1,4), giesst in Wasser und krystallisirt den abgesaugten und mit Alkohol ausgekochten Niederschlag aus Eisessig um (Werner, *A.* **321**, 336). — Rothgelbe Blättchen.

[Strukturformel: Phenanthrenchinon mit NO_2; CO CO]

3-Nitrophenanthrenchinon $C_{14}H_7O_4N$ = (vgl. W., *A.* **322**, 136). *B.* Man versetzt eine Lösung von (40 g) 9-Bromphenanthren in (650 ccm) Eisessig mit (120 ccm) einem Gemisch von (100 ccm) Salpetersäure (D: 1,4) und (10 ccm) rauchender Salpetersäure, erhitzt 35—40 Minuten zum Sieden, lässt dann stehen, bis die Krystallisation beendet ist, und fällt das Filtrat mit Wasser (W., *A.* **321**, 337). — Orangefarbige Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 275°.

[Strukturformel: Phenanthrenchinon mit NO_2; CO CO]

x-Nitrophenanthrenchinon $C_{14}H_7O_4N = \begin{matrix} C_6H_4 \quad\quad CO \\ \vdots \quad\quad\quad \vdots \\ C_6H_3(NO_2).CO \end{matrix}$ (?). *B.* Bei der Nitrirung von Phenanthrenchinon (10 g) mittels rauchender Salpetersäure (50 ccm) und Salpetersäure (D: 1,4) (50 ccm) neben Dinitrophenanthrenchinon (s. u.) (Kikina, *Ж.* **32**, 176; *C.* **1900** II, 117). — Schmelzp.: 161—162°. Leicht löslich in kaltem Eisessig.

***Dinitrophenanthrenchinon** $C_{14}H_6O_6N_2 = C_{14}H_6O_2(NO_2)_2$ (*S. 441—442*). a) *2,7-Dinitrophenanthrenchinon, α-Dinitrophenanthrenchinon (*S. 441*). *Darst.* Man kocht 10 g Phenanthrenchinon mit 300 ccm eines Gemisches von gleichen Theilen rauchender und conc. (D: 1,4) Salpetersäure 20 Minuten, giesst in Wasser und krystallisirt den mit Wasser ausgekochten Niederschlag aus Eisessig um (Werner, *A.* **321**, 336; vgl. Kikina, *Ж.* **32**, 175; *C.* **1900** II, 117). — Schmelzp.: 301—303° (W.). Löslich in heissem, schwer in kaltem Eisessig. Giebt mit Theerkohlenwasserstoffen Verbindungen, welche zum mikrochemischen Nachweis der Kohlenwasserstoffe geeignet sind (Behrens, *R.* **19**, 387).

S. 441, Z. 11 v. u. statt: „Phenanthren" lies: „Phenanthrenchinon".

***2-Aminophenanthrenchinon** $C_{14}H_9O_2N = C_{14}H_7O_2(NH_2)$ [*im Hptw. S. 442, Z. 3 v. o. irrthümlich als* **4-(p)-Aminophenanthrenchinon** *bezeichnet*]. *B.* Aus *2-Nitrophenanthrenchinon* (vgl. oben) durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure bei Wasserbadwärme ({Anschütz, Meyer, ...}; Werner, *A.* **321**, 338). — Schwarzviolette Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 320°.

3-Aminophenanthrenchinon $C_{14}H_9O_2N = C_{14}H_7O_2(NH_2)$. *B.* Aus 3-Nitrophenanthrenchinon (s. o.) durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure (W., *A.* **321**, 338). — Dunkelbraunrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 254°. Durch Diazotiren und Verkochen entsteht 3-Oxyphenanthrenchinon (S. 317).

***2-Oxyphenanthrenchinon** $C_{14}H_8O_3 = C_{14}H_7O_2(OH)$ [*im Hptw. S. 442, Z. 23 v. o. irrthümlich als* **4-(p)-Oxyphenanthrenchinon** *aufgeführt*. *B.* Man oxydirt 2-Acetoxyphenanthren mittels CrO_3 in essigsaurer Lösung, behandelt das gebildete Acetylderivat des 2-Oxyphenanthrenchinons (S. 317) mit heisser conc. Bisulfitlösung und fällt die Bisulfitlösung mit verdünnter Schwefelsäure (Werner, *A.* **322**, 159). Man diazotirt in verdünnter Schwefelsäure aufgeschlämmtes 2-Aminophenanthrenchinon (s. o.) mittels Nitritlösung und kocht die gebildete hellgelbe Diazolösung (W., *A.* **322**, 160). — Violettschwarze bis

schwarze Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 280—283°. Löslich in wenig Kalilauge mit blauer, in mehr mit tiefgrüner Farbe. Sublimirt in braungelben Nadeln.

S. 442, Z. 24 v. o. statt: „4-Aminophenanthrenchinon" lies: „2-Aminophenanthrenchinon".

Methyläther $C_{15}H_{10}O_3 = C_{14}H_7O_2.O.CH_3$. *B.* Aus 2-Oxyphenanthrenchinon (s. o.) durch Methylirung mit CH_3J und Natriummethylat oder vortheilhafter mit Dimethylsulfat bei Gegenwart von conc. Kalilauge (W., *A.* **322**, 163). — Tiefrothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 170—171°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether. Liefert bei der trockenen Destillation mit Natronkalk 2-Methoxyfluoren und 2-Methoxyfluorenon (W., *A.* **322**, 165).

Aethyläther $C_{16}H_{12}O_3 = C_{14}H_7O_2.O.C_2H_5$. Rothe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 160—161°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig (W., *A.* **322**, 164).

***Acetylderivat** $C_{16}H_{10}O_4 = C_{14}H_7O_2.O.CO.CH_3$ (*S. 442, Z. 26 v. o.*). *B.* Durch Oxydation von 2-Acetoxyphenanthren mit Chromsäure in Eisessig (PSCHORR, KLEIN, *B.* **34**, 4006). Man erhitzt 2-Oxyphenanthrenchinon (S. 316) mit der doppelten Menge Acetanhydrid im Einschlussrohre 4—5 Stunden auf 120—130° oder auf dem Wasserbade 3 Stunden unter Rückfluss (W., *A.* **322**, 161). — Nadeln und Blättchen (aus hochsiedendem Ligroïn). Schmelzp.: 215—216° (W.); 222° (corr.) (P., K.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton.

Benzoylderivat $C_{21}H_{12}O_4 = C_{14}H_7O_2.O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylphenanthrol(2) durch Oxydation mittels CrO_3 in essigsaurer Lösung bei Wasserbadwärme (W., *A.* **322**, 162). Aus 2-Oxyphenanthrenchinon (S. 316) beim Schütteln mit Benzoylchlorid und 10%iger Kalilauge (W.). — Rothe, beim Trocknen stellenweise hellgelb werdende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 240—242°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Benzol.

Benzolsulfonsäurederivat $C_{20}H_{12}O_5S = C_{14}H_7O_2.O.SO_2.C_6H_5$. Hellbraunes, nicht krystallisirendes Pulver (W., *A.* **322**, 163).

3-Oxyphenanthrenchinon $C_{14}H_8O_3 = C_{14}H_7O_2.OH$. *B.* Durch Verseifen seines Acetylderivats (s. u.) (P., K., *B.* **34**, 4007; W., *A.* **322**, 138). Aus 3-Aminophenanthrenchinon (S. 316) durch Behandlung mit salpetriger Säure und Kochen der gebildeten Diazoverbindung mit Wasser (W.). — Gelbrothe Nadeln aus Eisessig, die gegen 315° sintern und bei etwa 330° unter Zersetzung schmelzen (P., K.). Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in ziegelrothen, alizarinähnlich aussehenden, langen Nadeln (W.). Lässt sich durch Dimethylsulfat in alkalischer Lösung nicht methyliren (im Gegensatz zum 2-Oxyphenanthrenchinon, S. 316—317).

Methyläther $C_{15}H_{10}O_3 = C_{14}H_7O_2.O.CH_3$. *B.* Durch Zufügen einer Lösung von 5 g CrO_3 in wenig Wasser + 6 ccm Eisessig zu einer Lösung von 2,5 g 3-Methoxyphenanthrencarbonsäure(10) in 60 ccm warmem Eisessig (P., WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 175). Durch Oxydation von 3-Methoxyphenanthren in Eisessig mit der berechneten Menge Chromsäure (P., K., *B.* **34**, 4007; vgl. WERNER, *A.* **322**, 145). — Dunkelorangerothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 205° (W.); 208° (corr.) (P., K.). Giebt beim Erwärmen mit conc. farbloser Salpetersäure ein durch Wasser zersetzbares Additionsproduct und lässt sich durch rauchende Salpetersäure nitriren (W., *A.* **322**, 157).

Aethyläther $C_{16}H_{12}O_3 = C_{14}H_7O_2.O.C_2H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (s. o.) (W., *A.* **322**, 147). Aus 3-Aethoxyphenanthrencarbonsäure(10) durch Oxydation mittels CrO_3 in Eisessiglösung (W., *A.* **322**, 155). — Orangegelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 207—208°.

Acetylderivat $C_{16}H_{10}O_4 = C_{14}H_7O_2.O.CO.CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 3-Acetoxyphenanthren mit Chromsäure in Eisessig (P., K., *B.* **34**, 4007; vgl. W., *A.* **322**, 140). Aus 3-Oxyphenanthrenchinon (s. o.) beim Erhitzen mit Acetanhydrid, bis Lösung erfolgt ist (W., *A.* **322**, 140). — Goldglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 199—201° (W.); 206° (corr.) (P., K.). Löst sich bei gelindem Erwärmen in verdünntem Alkali unter Abspaltung der Acetylgruppe.

Benzoylderivat $C_{21}H_{12}O_4 = C_{14}H_7O_2.O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylphenanthrol(3) durch Oxydation mittels CrO_3 in essigsaurer Lösung (W., *A.* **322**, 143). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 224—226°. Löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, schwer in Aether.

Bisbenzoyloxydiphenanthronylen? $C_{42}H_{24}O_6 =$

$$\begin{matrix} C_6H_4.CO & OC.C_6H_4 \\ C_6H_3.C & = C.C_6H_3 \\ O.CO.C_6H_5 & O.CO.C_6H_5 \end{matrix} \quad ?$$

B. Entsteht neben dem Benzoylderivat des 3-Oxyphenanthrenchinons (s. o.) bei der Oxydation des Benzoylphenanthrols(3) mit CrO_3 in essigsaurer Lösung; die Trennung geschieht durch heisse Bisulfitlösung, in der das Chinon löslich ist (W., *A.* **322**, 172). — Rothgelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 205—206°. Löslich in Eisessig und Aceton, schwerer in Alkohol.

Dibenzoyldiacetyltetroxydiphenanthryl? $C_{46}H_{30}O_8$. *B.* Man reducirt Bisbenzoyloxydiphenanthronylen (S. 317) mit Zinn und Salzsäure und acetylirt das gebildete Hydrochinon durch Erhitzen mit überschüssigem Acetanhydrid (W., *A.* **322**, 172). — Weisse Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 225—226°.

Benzolsulfonsäurederivat des 3-Oxyphenanthrenchinons $C_{20}H_{12}O_5S = C_{14}H_7O_2.O.SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus dem Benzolsulfonsäureester des 3-Oxyphenanthrens durch Oxydation mit der berechneten Menge CrO_3 in Eisessig (W., *A.* **322**, 145). — Tiefgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 216—218°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol, schwerer in Eisessig.

x-Nitro-3-Oxyphenanthrenchinon $C_{14}H_7O_5N = (NO_2)(HO)C_{14}H_6O_2$. *B.* Aus 3-Oxyphenanthrenchinon (S. 317) beim Erwärmen mit conc. Salpetersäure (D: 1,4) auf etwa 50° (W., *A.* **322**, 155). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 259—260°. Leicht löslich in Aether, Aceton und Ligroïn, schwer in Alkohol und Eisessig.

x-Nitro-3-Acetoxyphenanthrenchinon $C_{16}H_9O_6N = (NO_2)(CH_3.CO.O)C_{14}H_6O_2$. *B.* Neben einer Dinitroverbindung (s. u.) beim Erhitzen von 3-Acetoxyphenanthrenchinon (S. 317) mit der 8-fachen Menge conc. Salpetersäure (D: 1,4) bis zu erfolgter Lösung (W., *A.* **322**, 157). — Gelbe, goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 217°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Aether, weniger in Alkohol und Ligroïn.

x,x-Dinitro-3-Acetoxyphenanthrenchinon $C_{16}H_8O_8N_2 = (NO_2)_2(CH_3.CO.O)C_{14}H_5O_2$. *B.* Neben einem Mononitroderivat (s. o.) beim Erhitzen von 3-Acetoxyphenanthrenchinon mit der 8-fachen Menge conc. Salpetersäure (D: 1,4) bis zu erfolgter Lösung (W., *A.* **322**, 158). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 263—265°. Leicht löslich in Aether, Eisessig, Essigester und Alkohol.

4-Methoxydibromphenanthrenchinon $C_{15}H_8O_3Br_2 = CH_3O.C_{14}H_5O_2Br_2$. *B.* Durch Oxydation von 4-Methoxydibromphenanthren mit Chromsäure in Eisessig (P., Jäckel, *B.* **33**, 1828). — Röthlichgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: gegen 160°.

2,3-Dimethoxyphenanthrenchinon $C_{16}H_{12}O_4 = (CH_3O)_2C_{14}H_6(:O)_2$. *B.* Durch Oxydation von 2,3-Dimethoxyphenanthren (Spl. Bd. II, S. 608) mit Chromsäure in Eisessig (Pschorr, Buckow, *B.* **33**, 1832). — Dunkelrothe Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 304° (corr.).

2,3-Dimethoxydibromphenanthrenchinon $C_{16}H_{10}O_4Br_2 = (CH_3O)_2C_{14}H_4Br_2(:O)_2$. *B.* Durch Oxydation von 2,3-Dimethoxydibromphenanthren (Spl. Bd. II, S. 608) mit Chromsäure in Eisessig (P., B., *B.* **33**, 1832). — Braungelbe Krystalle. Schmelzp.: 158°.

3,4-Dioxyphenanthrenchinon, Morpholchinon $C_{14}H_8O_4$ = (Zur Constitution vgl.: Vongerichten, *B.* **33**, 352; Pschorr, Sumuleanu, *B.* **33**, 1810). *B.* Durch Verseifung seiner Diacetylverbindung (s. u.) mit methylalkoholischem Natron (V., *B.* **32**, 1522). — Rothe Flocken. Färbt Thonerdebeizen tief violett, Chrombeizen blau. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Phtalsäure (Spl. Bd. II, S. 1047) in reichlicher Menge (V., *B.* **32**, 2379 Anm.).

O O

OH OH

Diacetylmorpholchinon $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6O_2(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von Diacetylmorphol (Hptw. Bd. II, S. 1000, Z. 24 v. o.) mit CrO_3 in Eisessig (V., *B.* **32**, 1521). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 196°. Lösung in conc. Schwefelsäure braunroth, in methylalkoholischem Natron kirschroth, dann tief blau. Mit o-Toluylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 610, Z. 7 v. u.) entsteht ein Azin (gelbliche Nadeln, Schmelzpunkt: 215—218°).

Acetylmethylmorpholchinon $C_{17}H_{12}O_5 = C_{14}H_6O_2(O.CH_3)^3(O.CO.CH_3)^4$. *B.* Durch Oxydation von 3-Methoxy-4-Acetoxyphenanthren (Spl. Bd. II, S. 607) mit CrO_3 in Eisessig (V., *B.* **31**, 52). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 205—207°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, löslich in conc. Schwefelsäure mit bläulichrother Farbe. Giebt mit Toluol, Eisessig und Schwefelsäure die Laubenheimer'sche Reaction. Beim Kochen mit Eisessig + essigsaurem Natrium entsteht eine olivgrüne Lösung. Uebergiesst man die Verbindung mit Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich grünblau, beim Kochen blau. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ nur Phtalonsäure (Spl. Bd. II, S. 1129) bezw. Phtalsäure (Spl. Bd. II, S. 1047). (V., *B.* **31**, 2924).

Benzoylmethylmorpholchinon $C_{22}H_{14}O_5 = C_{14}H_6O_2(O.CH_3).O.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von CrO_3 auf die in Eisessig gelöste Benzoylverbindung des bei der Reduction von Morphenolmethyläther (S. 320) mit Natrium + Alkohol entstehenden Phenols (V., *B.* **31**, 3201). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 228°. Liefert beim Uebergiessen mit methylalkoholischer Natronlauge eine grünblaue Lösung und Abscheidung blauer Krystalle, auf Zusatz von Säure fallen tiefrothe Flocken aus.

3-Oxy-x,x-Dimethoxyphenanthrenchinon, Thebaolchinon $C_{16}H_{12}O_5 = (HO)(CH_3.O)_2C_{14}H_5O_2$. *B.* Aus Acetylthebaolchinon (S. 319) durch Natriumäthylat (Freund,

Göbel, *B.* **30**, 1357, 1386). — Gelbbraune quadratische Tafeln aus Eisessig. Schmelzpunkt: 233°. Schwer löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, sehr wenig in Aether. Condensirt sich mit o-Toluylendiamin. Wird von Kaliumpermanganat oxydirt unter Bildung von Methoxyphtalsäure ((Spl. Bd. II, S. 1117). — Das Natriumsalz ist blau gefärbt.

Acetylthebaolchinon $C_{18}H_{14}O_6 = C_{14}H_5O_2(O.CH_3)_2(O.CO.CH_3)$. *B.* Aus Acetylthebaol (Spl. Bd. II, S. 627) durch Chromsäure in Eisessiglösung (F., G., *B.* **30**, 1357, 1386). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 203°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig und Chloroform. Giebt die Laubenheimer'sche Reaction, die Bamberger'sche aber nicht. Kann zu Thebaolchinon (S. 318) verseift werden. Wird durch Brom in Bromacetylthebaolchinon (s. u.) verwandelt. Condensirt sich mit o-Toluylendiamin.

Bromacetylthebaolchinon $C_{18}H_{13}O_6Br$. *B.* Aus Brom und Acetylthebaolchinon (s. o.) in Chloroformlösung (F., G., *B.* **30**, 1357, 1386). — Rothe Nadeln aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 310°.

O O

Morphenolchinon *s. S. 321.*

O OH

Phenanthrenchinonsulfonsäure(3) $C_{14}H_8O_5S = C_{14}H_7O_2(SO_3H)$. Kaliumsalz $K.C_{14}H_7O_5S$. *B.* Aus 3-phenanthrensulfonsaurem Kalium durch Oxydation mittels CrO_3 in essigsaurer Lösung (Werner, *A.* **321**, 341). Orangegelbe Nädelchen (aus Wasser + wenig Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. Besitzt Farbstoffeigenschaften. Liefert beim Kochen mit conc. Kalilauge(1:1) Diphenylenketon und 3-phenanthrensulfonsaures Kalium. Beim Schmelzen mit KOH entsteht 3-Oxyphenanthren. — Baryumsalz. $Ba(C_{14}H_7O_5S)_2 + 2^1/_2H_2O$. Orangefarbige Nadeln (aus heissem Wasser). Schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{15}H_{10}O_5S = C_{14}H_7O_2(SO_2.O.CH_3)$. *B.* Aus Phenanthrensulfonsäure(3)-Methylester in Eisessiglösung durch Oxydation mittels CrO_3 (W., *A.* **321**, 352). — Orangegelbe Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 235°.

***Phenanthron** $C_{14}H_{10}O$ (*S. 442, Z. 19 v. u.*) $= \begin{array}{l} C_6H_4.CH_2 \\ \vdots \qquad \vdots \\ C_6H_4.CO \end{array}$ verhält sich in den meisten Reactionen wie: **Phenanthrol, 9-Oxyphenanthren** $\begin{array}{l} C_6H_4.CH \\ \vdots \qquad \ddot{} \\ C_6H_4.COH \end{array}$. *B.* Aus Phenanthrensulfonsäure(9) durch Kalischmelze (Werner, *A.* **321**, 298). — *Darst.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,75) und amorphem Phosphor (Japp, Findlay, *Soc.* **71**, 1118). — Hellrosa gefärbte Nadeln aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 152—153°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Ligroïn, fast unlöslich in Wasser. Verflüssigt sich mit Alkali zu einem dunkelgrünen Oel, das sich auf Zusatz von Wasser mit gelber, schwach grünlich fluorescirender Farbe löst. Conc. Schwefelsäure löst in der Kälte mit orangerother Farbe. Liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 Phenanthrenchinon. Giebt beim Erhitzen mit Chlorzink Phenanthryloxyd (s. u.), beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Phenanthrylacetat (S. 320), mit Schwefelsäure und Methylalkohol den Phenanthrylmethyläther (s. u.). Wird in geschmolzenem oder gelöstem Zustand leicht durch Luft oxydirt unter Bildung der Verbindung $C_{28}H_{18}O_3$ (S. 320). Beim Erhitzen im Ammoniakstrom entstehen 9-Aminophenanthren und Diphenanthrylamin (Spl. Bd. II, S. 351). Phenylhydrazin wirkt bei 100° in alkoholischer Lösung nicht ein, bei höherer Temperatur entsteht Diphenylenindol (Spl. zu Bd. IV, S. 473). — Pikrat $C_{14}H_{10}O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 185° (J., F.); 183° (W.).

S. 442, Z. 12 v. u. ist zu streichen.

O-Methylderivat des Phenanthrons, Phenanthrylmethyläther $C_{15}H_{12}O = \begin{array}{l} C_6H_4.CH \\ \vdots \qquad \ddot{} \\ C_6H_4.C.O.CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von Phenanthron (s. o.) mit conc. Schwefelsäure und Methylalkohol (J., F., *Soc.* **71**, 1122). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 96—97°.

Phenanthryloxyd $C_{28}H_{18}O = \begin{array}{l} C_6H_4.CH \quad HC.C_6H_4 \\ \vdots \qquad \ddot{} \qquad \ddot{} \qquad \vdots \\ C_6H_4.C-O-C.C_6H_4 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, neben Phenanthron (s. o.) und Tetraphenylenfurfuran (Spl. zu Bd. III, S. 737) (J., F., *Soc.* **71**, 1119). Beim 2-stdg. Erhitzen von Phenanthron mit Zinkchlorid auf 210—220° (J., F.). — Farblose Tafeln. Schmelzp.: 210°. — Pikrat $(C_{14}H_9)_2O.2C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Scharlachrothe Tafeln. Schmelzpunkt: 148°.

Phenanthrylacetat, 9-Acetoxyphenanthren $C_{16}H_{12}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4.CH \\ C_6H_4.C.O.C_2H_3O \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von Phenanthron (S. 319) mit Essigsäureanhydrid (J., F., *Soc.*, **71**, 1122; W., *A.* **321**, 301)). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 77—78°.

Propionat $C_{17}H_{14}O_2 = C_{14}O_9.O.CO.C_2H_5$. Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 95° (W., *A.* **321**, 301).

Benzolsulfonat $C_{20}H_{14}O_3S = C_{14}H_9.O.SO_2.C_6H_5$. Weisse Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 88,5° (W., *A.* **321**, 303).

Benzoat $C_{21}H_{14}O_2 = C_{14}O_9.O.CO.C_6H_5$. Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96,7° (W., *A.* **321**, 302).

Verbindung $C_{28}H_{18}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4.C(OH).CH.C_6H_4 \\ C_6H_4.CO \quad CO.C_6H_4 \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation der Lösung von Phenanthron (S. 319) in Benzol mittels des Luftsauerstoffs (J., F., *Soc.* **71**, 1121). Durch Vermischung der Lösungen von Phenanthron und von Phenanthrenchinon in Benzol (J., F.). — Dunkelrothe Tafeln. Schmelzp.: 156—157°. Wird durch Essigsäureanhydrid in Phenanthrenchinon und Phenanthrylacetat (s. o.) gespalten. Wird durch HJ zu Tetraphenylenfurfuran (Spl. zu Bd. III, S. 737) reducirt.

Derivate des **10-Amino-9-Oxyphenanthrens** *s. Hptw. Bd. III, S. 442, Z. 7—17 v. o., sowie Hptw. Bd. III, S. 446, Z. 29 v. o. bis S. 447, Z. 17 v. o.*

Morphenol $C_{14}H_8O_2$. Zur Benennung vgl.: VONGERICHTEN, *B.* **30**, 2439. Constitution:

[Strukturformel mit O-Brücke, OH] (V., *B.* **33**, 352); [Strukturformel mit O, OH] ? (SCHRYVER, LEES, *Soc.* **79**, 568). *B.* Bei der Reduction von in Eisessig gelöstem Brommorphenolmethyläther (S. 321) mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 140—150° (V., *B.* **30**, 2441). Durch Einwirkung von HJ auf Morphenolmethyläther (s. u.) (V., *B.* **31**, 3202). — *Darst.* Je 2 g Methylmorphimethinjodmethylat (Hptw. Bd. III, S. 904) werden mit 4 Thln. Aetzkali in 8 Thln. Alkohol 4—5 Stunden auf 160° erhitzt; das Product wird in verdünnte Schwefelsäure eingegossen, ausgeäthert, der Aetherrückstand mit verdünnter Natronlauge aufgenommen, die alkalische Lösung filtrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Morphenol wird über das Acetat (s. u.) gereinigt. Ausbeute: 0,7 g (V., *B.* **34**, 2723; vgl. auch *B.* **33**, 358). — Nadeln aus Alkohol oder Aether. Schmelzpunkt: 145° (V., *B.* **31**, 55). Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz. Die gelbe Lösung des Morphenols oder seines Acetats in conc. Schwefelsäure fluorescirt in der Kälte grün, beim Erwärmen blau. Die wässerige Lösung des Natriumsalzes der hierbei entstehenden Sulfonsäure fluorescirt hellblau. Liefert bei der Destillation über Zinkstaub Phenanthren. Die Aether des Morphenols sind indifferent gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

***Morphenolmethyläther** $C_{15}H_{10}O_2 = C_{14}H_7O(O.CH_3)$ — *die im Hptw. Bd. III, S. 443, Z. 9 v. o. aufgeführte *Verbindung* $C_{15}H_{10}O_2$. *B.* Beim Erhitzen der Lösung von Methylisomorphimethinmethylhydroxyd (SCHRYVER, LEES, *Soc.* **79**, 578). — *Darst.* Die Lösung von 90 g β-Methylmorphimethin-Jodmethylat in 1 Liter heissem Wasser wird mit der berechneten Menge Ag_2O durchgeschüttelt; man hebt nach 12 Stunden vom AgJ ab, kocht das Filtrat rasch ein und verdampft dann in Schalen auf dem Wasserbade zur Trockne, wobei zuletzt Schäumen unter Entwickelung von Trimethylamin eintritt (V., *B.* **31**, 54; **33**, 358). — Liefert bei der Reduction mit Natrium + Alkohol ein krystallinisches, sich leicht oxydirendes Phenol, dessen Acetyl- und Benzoyl-Verbindungen ölig sind und bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Acetyl- bezw. Benzoyl-Methylmorpholchinon (S. 318) ergeben (V., *B.* **31**, 3200).

Morphenolacetat $C_{16}H_{10}O_3 = C_{14}H_7O(O.CO.CH_3)$. *B.* Beim 2—3-stdg. Kochen von Morphenol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (V., *B.* **30**, 2442). — Nadeln (aus Alkohol und Eisessig). Schmelzp.: 140° (V., *B.* **31**, 55). Unlöslich in kalter Natronlauge. Wird durch warme Natronlauge verseift. Oxydation zum Acetylmorphenolchinon (vgl. S. 321): V., *B.* **33**, 356.

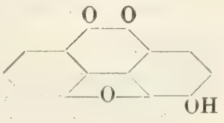
Morphenolbenzoat $C_{21}H_{12}O_3 = C_{14}H_7O(O.CO.C_6H_5)$. *B.* Aus Morphenol (s. o.) und Benzoylchlorid in alkalischer Lösung (V., *B.* **33**, 357). — Nadeln aus Aether, Warzen aus Eisessig. Schmelzp.: 123°. Schwer löslich in Methylalkohol, ziemlich leicht in Chloroform und Aether.

* **Brommorphenolmethyläther** $C_{15}H_9O_2Br = C_{14}H_6OBr(O.CH_3)$ — *das im Hptw. Bd. III, S. 443, Z. 17 v. o. aufgeführte *Bromderivat $C_{15}H_9O_2Br$. B.* Beim Erhitzen von Brom-Methylmorphimethin-Jodmethylat mit conc. Natronlauge (V., *B.* **30**, 2440). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 123°. Die farblose Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt beim Erwärmen blau. Wird von CrO_3 in Eisessiglösung in ein gleich zusammengesetztes Product (s. unten) umgewandelt. Bei der Einwirkung von conc. Jodwasserstoffsäure entsteht Morphenol (S. 320).

Polymere Verbindung $(C_{15}H_9O_2Br)_2$ (?), Polymeres des Brommorphenolmethyläthers (s. o.). *B.* Bei der Einwirkung von CrO_3 auf in Eisessig gelösten Brommorphenolmethyläther (V., *B.* **30**, 2440). — Rothbraune Nadeln (aus Nitrobenzol oder Chinolin). Schmelzp.: oberhalb 315°. Unlöslich in den üblichen organischen Solventien und in Natronlauge. Beim Erwärmen in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich, die bald tiefblau wird und dann in violett übergeht.

Brom-Morphenolacetat $C_{16}H_9O_3Br = C_{14}H_6OBr(O.CO.CH_3)$. *B.* Aus Morphenolacetat (S. 320) und Brom in Chloroform (V., *B.* **33**, 358). — Nadeln. Schmelzp.: 208°.

Morphenolchinon $C_{14}H_6O_4$ =



B. Durch Verseifung der Acetylverbindung, welche bei der Oxydation des Morphenolacetats (S. 320) mit CrO_3 in Eisessig entsteht, mittels Aetznatron oder Soda (V., *B.* **33**, 357). — Orangerothe Warzen aus Eisessig. Lösung in conc. Schwefelsäure braun.

*Ammoniakderivate des Phenanthrenchinons (*S. 444—445*). **Monoureïd des Phenanthrenchinons** $C_{15}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C{<}^{NH}_{NH}{>}CO \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$. *B.* Man kocht 4,16 g Phenanthrenchinon und 1,2 g Harnstoff in 200 ccm Eisessig 24 Stunden (GRIMALDI, *G.* **27** I, 229). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 299°. Schwer löslich in Alkohol, zeigt in Eisessiglösung Fluorescenz; löslich in kalter conc. Schwefelsäure ohne Veränderung und in Alkalien. Entwickelt beim Erwärmen der alkalischen Lösung NH_3.

N-Dinitroderivat $C_{15}H_8O_6N_4 = \begin{matrix} C_6H_4.C{<}^{N(NO_2)}_{N(NO_2)}{>}CO? \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$. *B.* Aus dem Ureïd (s. o.) durch Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,48) (GR., *G.* **27** I, 230). — Gelbe Nadeln, schwer löslich in Alkohol, sich beim Erwärmen unter Feuererscheinung zersetzend.

Diureïd des Phenanthrenchinons $C_{16}H_{12}O_2N_4 = \begin{matrix} C_6H_4.C{<}^{NH}_{NH}{>}CO \\ C_6H_4.C{<}^{NH}_{NH}{>}CO \end{matrix}$

B. Man schmilzt Phenanthrenchinon mit dem dreifachen Gewicht Harnstoff bei 250° im Oelbade (GR., *G.* **27** I, 232). — Amorphes, weisses Pulver. Unlöslich in den gewöhnlichen Mitteln, zeigt keinen Schmelzpunkt, löst sich in H_2SO_4 unter Farbenerscheinungen und wird aus der Lösung durch Wasser unverändert gefällt. Unlöslich in Alkalien, entwickelt in der Hitze mit Kalilauge NH_3.

N-Dinitroderivat $C_{16}H_{10}O_6N_6 = \begin{matrix} C_6H_4.C{<}^{N(NO_2)}_{N(NO_2)}{>}CO \\ C_6H_4.C{<}^{NH}_{NH}{>}CO \end{matrix}$?

B. Durch Behandlung des Diureïds (s. o.) mit Salpeterschwefelsäure (GR., *G.* **27** I, 234). — Nadeln. Leicht löslich in Eisessig, schwer in heissem Alkohol. Zersetzt sich bei 300° unter Feuererscheinung.

Bis-Thioureïd des Phenanthrenchinons $C_{16}H_{12}N_4S_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C{<}^{NH}_{NH}{>}CS \\ C_6H_4.C{<}^{NH}_{NH}{>}CS \end{matrix}$

B. Man erhitzt 1 Thl. Phenanthrenchinon mit 3 Thln. Thioharnstoff auf 200—210° (GR., *G.* **27** I, 245). — Kermesrothes Krystallpulver (aus conc. Schwefelsäure durch Wasser). Schmilzt über 320° unter Zersetzung. Unlöslich in den gewöhnlichen Mitteln. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien unter Entwickelung von NH_3 und H_2S.

***Diphenanthrylenazotid, Phenanthrazin** $C_{28}H_{16}N_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C.N.C.C_6H_4 \\ C_6H_4.C.N.C.C_6H_4 \end{matrix}$ (*S. 444*).

B. Bei der Einwirkung von NH_3 auf Phenanthroxazin (BAMBERGER, GROB, *B.* **34**, 537). — Schmelzp.: 440—441°. In heissem Cumol mit blauvioletter Fluorescenz löslich.

***N-Methyldiphenylenimidazol, Epiosin** $C_{16}H_{12}N_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C.N(CH_3) \\ C_6H_4.C.N \end{matrix}{>}CH$ (*S. 445*).

B. Beim Erhitzen von salzsaurem 10-Amino-9-Oxyphenanthren mit Natriumacetat, Alkohol und wässeriger Methylaminlösung in Druckflaschen (VAHLEN, *A. Pth.* **47**, 368, 395). — Schmelzp.: 195°. Besitzt die schmerzstillende Wirkung des Morphins.

Phenanthrophenazin, Diphenylenchinoxalin $\begin{matrix} C_6H_4.C:N \\ \vdots \qquad \vdots \\ C_6H_4.C:N \end{matrix}\!\!>\!C_6H_4$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1085 ff. und Spl. dazu.*

Azin aus Acetylmethylmorpholchinon und o-Toluylendiamin $C_{24}H_{18}O_3N_2 = \begin{matrix} CH_3.O \\ CH_3.CO.O \end{matrix}\!\!>\!C_{14}H_6\!\lll\!\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}\!\!>\!C_6H_3.CH_3$. *B.* Bei der Condensation von in Eisessig gelöstem Acetylmethylmorpholchinon (S. 318) mit in Methylalkohol gelöstem Toluylendiamin (Vongerichten, *B.* **31**, 53). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 212°. Löslich in conc. Salzsäure mit carminrother, in conc. Schwefelsäure mit intensiv grünblauer Farbe; letztere Lösung färbt sich beim Verdünnen mit Wasser blauroth und scheidet bei weiterem Zusatz von Wasser rothe Flocken eines Sulfats ab. In verdünnter Natronlauge ist das Azin unlöslich. Beim Kochen mit conc. Natronlauge entsteht ein rothes, in Methylalkohol mit bordeauxrother Farbe lösliches Natriumsalz, welches auch direct beim Erwärmen des Azins mit methylalkoholischer Natronlauge erhalten wird.

Azin aus Benzoylmethylmorpholchinon (vgl. S. 318) **und o-Toluylendiamin** $C_{29}H_{20}O_3N_2 = \begin{matrix} CH_3.O \\ C_6H_5.CO.O \end{matrix}\!\!>\!C_{14}H_6\!\lll\!\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}\!\!>\!C_6H_3.CH_3$. Gelbliche Nadeln, die sich in conc. Schwefelsäure mit schön blauer Farbe lösen und beim Verseifen mit alkoholischer Natronlauge eine intensiv bordeauxrothe Lösung geben (V., *B.* **31**, 3202).

Azin aus Thebaolchinon *s. Hptw. Bd. IV, S. 1087, Z. 8—1 v. u.*

Azin aus Morphenolchinon und o-Toluylendiamin $C_{21}H_{12}O_2N_2 =$ [Strukturformel: $CH_3.C_6H_3$ mit N= / N= an kondensiertes Ringsystem mit O-Brücke und OH]
B. Aus Morphenolchinon (S. 321) und o-Toluylendiamin in Eisessig (V., *B.* **33**, 357). — Gelbe Nadeln.

Acetylverbindung $C_{23}H_{14}O_3N_2$. Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 231—232° (unter Dunkelfärbung). Leicht löslich in siedendem Eisessig, fast unlöslich in Methylalkohol. Färbt sich mit conc. Salzsäure zinnoberroth. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in violett, dann in roth übergeht. Löst sich in Natronlauge, schneller in methylalkoholischem Natron mit rothgelber Farbe (V., *B.* **33**, 357).

***Phenylnaphtophenanthrazoniumhydrat** $C_{30}H_{20}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C:N \\ \vdots \qquad \vdots \\ C_6H_4.C(OH).N(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!C_{10}H_6$ (*S. 445, Z. 30 v. o.*). Durch Einwirkung von NH_3, primären oder secundären Aminen entstehen bei Durchleiten von Luft basische, rosindulinartige Farbstoffe (Kehrmann, Walty, D.R.P. 97639; *C.* **1898** II, 691). — Chlorid $C_{30}H_{19}N_2Cl$. Zur Constitution vgl.: K., *B.* **31**, 980.

S. 445, Z. 15 v. u. muss die Structurformel lauten: $(C_2H_5O)_2C_6H_2\!<\!\begin{matrix} N:C.C_6H_4 \\ \qquad \vdots \\ N:C.C_6H_4 \end{matrix}$.

Monoureïd des Phenanthrenchinonmonoxims $C_{15}H_{11}O_2N_3 = \begin{matrix} C_6H_4.C\!<\!\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}\!>\!CO. \\ \vdots \\ C_6H_4.C:N.OH \end{matrix}$ *B.* Aus dem Monoureïd des Phenanthrenchinons (S. 321) und Hydroxylamin in essigsaurer Lösung (Grimaldi, *G.* **27** I, 230). — Schmelzp.: 200—202°.

S. 446, Z. 20 und Z. 31 v. o. hinter: „Japp“ schalte ein: „Wilcock“.
S. 446, Z. 33 v. o. füge hinzu: „Entsteht auch aus Phenanthrenchinon und Benzylamin (Japp, Davidson, Soc. ***67****, 46)“.*
S. 446, Z. 14 v. u. statt: **„Cinnamenyldiphenylenoxyd“** *lies:* **„Cinnamenylaminophenanthrol“.**

*Phenanthrenchinon und Aceton (*S. 447—448*).
S. 447. Z. 16 v. u. statt: „die Verbindung $C_{17}H_{12}O$*“ lies: „Methyldiphenylenfuran“.*
S. 447, Z. 13 v. u. statt: **„Dehydroacetonphenanthrenchinon“** *lies:* **„Anhydroacetonphenanthrenchinon“.**
S. 448, Z. 13 v. o. statt: **„Dehydrodiacetonphenanthrenchinon“** *lies:* **„Anhydrodiacetonphenanthrenchinon“.**
S. 448, Z. 17 v. o. statt: „191°“ lies: „181°“.

***Acetonphenanthrenchinonimid** $C_{17}H_{15}O_2N$ (*S. 448, Z. 24 v. o.*). Constitution: $\begin{matrix} C_6H_4.C(NH_2).CH_2.CO.CH_3 \\ \vdots \qquad \vdots \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$ (Japp, Meldrum, *Soc.* **75**, 1032).

Phenanthrenchinon, Acetophenon und Ammoniak. **Diphenacyl-Diaminodihydrophenanthren** $C_{30}H_{26}O_2N_2$ *s. S. 240.*
Phenacyl-Aminophenanthron $C_{22}H_{17}O_2N$ *s. S. 239.*

2. *Chinone $C_{15}H_{10}O_2$ (*S. 448—455*).

1) ***1-Methylanthrachinon*** $CH_3.C_6H_3(CO)_2C_6H_4$ (*S. 448—450*). **3-Oxy-1-Methylanthrachinon** $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4:(CO)_2:C_6H_2(CH_3)(OH)$. *B.* Durch Kochen des Acetylderivats (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2795). — Nadeln, die von 200° an sublimiren und bei 299—300° schmelzen. Frisch gefällt, in Ammoniak mit Orangefarbe löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure bräunlich orange.
Acetylderivat $C_{17}H_{12}O_4 = C_6H_4:(CO)_2:C_6H_2(CH_3)(O.CO.CH_3)$. *B.* Durch Oxydation des Diacetylderivats vom Methyl-2,9-Dioxyanthracen (Spl. Bd. II, S. 695) mit CrO_3 in Eisessig (B., Y. DE SCH., *B.* **31**, 2795). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol.

S. 449, Z. 18 v. u. statt: „A. ***234***" *lies: „A.* ***240***".
S. 449, Z. 5 v. u. statt: „A. ***241***" *lies: „A.* ***240***".

2) ***2-Methylanthrachinon*** $CH_3.C_6H_3(CO)_2C_6H_4$ (*S. 450—455*). *B.* Aus p-Toluyl-o-Benzoësäure (Spl. Bd. II, S. 1005) und dem 8-fachen Gewicht conc. Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen (LIMPRICHT, WIEGAND, *A.* **311**, 180). — Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—176°. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub und Bimstein 2-Methylanthracen (Spl. Bd. II, S. 123), beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch β-Anthrachinoncarbonsäure (Spl. Bd. II, S. 1102). Verwendung von Aminoderivaten des 2-Methylanthrachinons für Farbstoffe: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 131873; *C.* **1902** I, 1428.

Amino-Oxy-Methylanthrachinon *s. unten* **Aminochrysophansäure.**
Arylamino-Oxy-2-Methylanthrachinone. Herstellung und Verwendung für Farbstoffe: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 131405; *C.* **1902** I, 1288.

***Dioxy-Methylanthrachinon** $C_{15}H_{10}O_4$ (*S. 451—453*). f) *Chrysophansäure (*S. 452—453*). *V.* In der Cascara sagrada (LEPRINCE, *C. r.* **129**, 60). In den Wurzeln von Rumex nepalensis Wall. neben Nepodin (S. 324) (HESSE, *A.* **291**, 306; *C.* **1898** II, 825). — Schmelzp.: 186—188° (H.). Löst sich bei 15° in 1989 Thln. absolutem Alkohol. In Alkalicarbonaten beim Kochen purpurroth löslich. In Ammoniak zunächst unlöslich, bei längerer Berührung unter Veränderung löslich (H., *A.* **309**, 35). Biologische Wirkung: MARFORI, *C.* **1900** I, 1292. — $C_{15}H_{10}O_4.Ba(OH)_2 + H_2O$. Rothe Flocken aus Alkohol.

S. 452, Z. 1 v. o. streiche den Passus: „V. In Flechten: Squamaria elegans (Thomson, A. ***53****, 260)".*

Monacetylchrysophansäure $C_{17}H_{12}O_5 = C_{15}H_9(C_2H_3O)O_4$. *B.* Aus Chrysophansäure (s. o.) und Essigsäureanhydrid bei 85° (H., *A.* **309**, 39). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 152°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Giebt mit $FeCl_3$ braunrothe, mit Alkali rothe Färbung.
***Tetranitrochrysophansäure** $C_{15}H_6O_{12}N_4 = C_{15}H_6(NO_2)_4O_4$ (*S. 452*). Färbt Beizen nur schwach an (LIEBERMANN, *B.* **35**, 1497).
***„Aminochrysophansäure", Amino-Oxy-Methylanthrachinon** $C_{15}H_{11}O_3N = CH_3.C_{14}H_5(OH)(NH_2)O_2$ (*S. 452*). *B.* Durch langes Stehen von Chrysophansäure (s. o.) mit Ammoniak und Fällen der entstandenen purpurrothen Lösung mit Salzsäure (H., *A.* **309**, 40). — Krystallinisches, kirschrothes Pulver (aus heissem Eisessig + Wasser). Unlöslich in Aether, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig.
*Reductionsproducte der Chrysophansäure (*S. 452—453*). a) ***Chrysophanhydranthron** $C_{15}H_{12}O_3$ (*S. 452—453*). *B.* Durch Erhitzen von Chrysarobin (s. o.) mit rauchender Salzsäure oder besser mit Jodwasserstoffsäure (H., *A.* **309**, 60). — Schmelzp.: 205—210°.
Diacetylchrysophanhydranthron $C_{19}H_{16}O_5 = C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_3$. *B.* Beim Kochen von Chrysophanhydranthron (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (H., *A.* **309**, 61). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 238—240°. Leicht löslich in heissem Eisessig und Alkohol.
b) ***Chrysarobin** (*S. 453*). Zusammensetzung: $C_{15}H_{12}O_3$ (H., *A.* **309**, 53). *V.* In der Cascara sagrada (L., *C. r.* **129**, 60). — Schmelzp.: 177°. Liefert mit rauchender Jodwasserstoffsäure Chrysophanhydranthron (s. o.). Polymerisirt sich beim Erhitzen der Lösung in Eisessig (H., *A.* **309**, 53). Zur Oxydation vgl. auch: MARFORI, *C.* **1900** I, 1292. Ueber Acetylirung vgl.: KNOLL & Co., D.R.P. 105871; *C.* **1900** I, 524.

S. 453, Z. 20 v. o. statt: „braune" lies: „blaue".

Monacetylchrysarobin $C_{17}H_{14}O_4 = C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_3$. *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen von Chrysarobin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (H., *A.* **309**, 64). — Blassgelbe Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 188—190°.

Diacetylchrysarobin $C_{19}H_{16}O_5 = C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_3$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von Chrysarobin (S. 323) mit Essigsäureanhydrid (H., *A.* **309**, 65). — Rhombische Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 216°. Die Lösungen in Eisessig und in Alkohol fluoresciren blau.

β-Diacetylchrysarobin $C_{19}H_{16}O_5 = C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_3$. *B.* Entsteht neben anderen Acetylderivaten bei 3-stdg. Kochen von Chrysarobin (S. 323) mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid (H., *A.* **309**, 69). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 265—270°. Schwer löslich in Eisessig und Alkohol.

Triacetylchrysarobin $C_{21}H_{18}O_6 = C_{15}H_9(C_2H_3O)_3O_3$. *B.* Beim 1-stdg. Kochen von Chrysophanhydranthron (S. 323) oder Chrysarobin (S. 323) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (H., *A.* **309**, 62). — Prismen oder Doppelpyramiden. Leicht löslich in heissem Eisessig, Benzol und Alkohol.

Hexacetyldichrysarobin $C_{42}H_{36}O_{12} = C_{30}H_{18}(C_2H_3O)_6O_6$. *B.* Beim mehrstündigen Kochen von Chrysophanhydranthron (S. 323) oder Chrysarobin (S. 323) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (H., *A.* **309**, 63). — Nichtkrystallisirend. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol.

g) **Das im Hptw. Bd. III, S. 453 an dieser Stelle behandelte* Rumicin *von Hesse ist identisch mit Chrysophansäure* (S. 323), *daher zu streichen!* (Hesse, *C.* **1898** II, 825).

Das im Hptw. Bd. III, S. 453, Z. 22 v. u. aufgeführte ***Nepalin** *ist unreines Nepodin (s. u.), daher zu streichen!* (H., *A.* **309**, 49).

* **Nepodin** $C_{18}H_{16}O_4$ (*S. 453, Z. 14 v. u.*). *V.* In der Wurzel von Rumex nepalensis, R. palustris und R. obtusifolius neben Chrysophansäure (S. 323); wird dem ätherischen Extract durch Sodalösung entzogen (H., *A.* **309**, 48). — Goldgelbe Nadeln und Blättchen aus Benzol-Petreoleumäther. Schmelzp.: 158°. Sublimirt schon bei ca. 85°. Färbt mit Thonerde gebeizte Stoffe gelb.

h) Sennachrysophansäure $C_{15}H_{10}O_4$. *V.* In dem aus den Sennesblättern mit Ammoniak extrahirten „Anthraglucosennin" (Tschirch, Hiepe, *Ar.* **238**, 435). — Schmelzp.: 171—172°. Löst sich beim Uebergiessen mit Ammoniak nicht, wird aber bald rosa, allmählich kirschroth.

i) 2-Methyl-5,8-Dioxyanthrachinon, 2-Methylchinizarin(5,8) $CH_3.C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Durch 5—10-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Hydrochinon und 1-Methylphtalsäure(3,4)-Anhydrid in 6 Thln. conc. Schwefelsäure auf 140—160° (v. Niementowski, *B.* 33, 1634). — Orangefarbene Blätter aus Alkohol + Benzol. Rubinrothe Nadeln aus viel Alkohol. Schmelzp.: 165°. Die geschmolzene und wieder erstarrte Substanz schmilzt — wie auch die sublimirte — bei 175°. Schwer löslich in Aether und Alkohol, leichter in Eisessig, Aceton und Benzol. In Natronlauge mit violettrother Farbe schwer löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure rosaroth.

Diacetylderivat $C_{19}H_{14}O_6 = CH_3.C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O.CO.CH_3)_2$. Gelbe Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 204°. Leicht löslich in Benzol (v. N., *B.* **33**, 1635).

k) 2-Methyl-6,7-Dioxyanthrachinon, 2-Methylhystazarin(6,7) $CH_3.C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen gleicher Theile Brenzkatechin und 1-Methylphtalsäure(3,4)-Anhydrid in 8—10 Thln. conc. Schwefelsäure auf 165° und zuletzt auf 185°, neben etwas 2-Methylalizarin (s. u.) (v. Niementowski, *B.* **33**, 1633). — Gelbe, mikroskopische Nädelchen aus Eisessig. Schwärzt sich, bezw. schmilzt unter Zersetzung bei 320—340°. Schwer löslich. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht 2-Methylanthracen.

Diacetylderivat $C_{19}H_{14}O_6 = CH_3.C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O.CO.CH_3)_2$. Strohgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 208° (v. N., *B.* **33**, 1634).

l) 2-Methyl-5,6-(oder 7,8-) Dioxyanthrachinon, 2-Methylalizarin $CH_3.C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen gleicher Gewichtstheile Brenzkatechin und 1-Methylphtalsäure(3,4)-Anhydrid in 8—10 Thln. conc. Schwefelsäure auf 165° und zuletzt auf 185°, neben viel 2-Methylhystazarin (s. o.) (v. Niementowski, *B.* **33**, 1631). — Orangerothe Nadeln (aus wenig Benzol). Schmelzp.: 216°. Unzersetzt sublimirbar.

Diacetylderivat $C_{19}H_{14}O_6 = CH_3.C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O.CO.CH_3)_2$. Hellgelbe Nadelsterne aus Alkohol. Schmelzp.: 176° (v. N., *B.* **33**, 1632).

* **Trioxy-Methylanthrachinon** $C_{15}H_{10}O_5 = CH_3.C_{14}H_4O_2(OH)_3$ (*S. 453—455*). c) *Emodin (Frangula-Emodin) (*S. 454—455*). *V.* Im chinesischen Rhabarber neben Rhabarberon (S. 325) (Hesse, *A.* **309**, 41). In der Cascara sagrada (Leprince, *C. r.* **129**, 60). — *B.* Bei der Spaltung von „Purchianin" (Glykosid aus Cascara sagrada) (Dohme, Engelhard, *Am. Soc.* **20**, 544). — *Darst.* Frangularinde wird mit kaltem, verdünnten Ammoniak ausgezogen, der aus dem Auszug mit HCl gefällte Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und mit Alkohol extrahirt; die mit HCl etwas erhitzte alkoholische Lösung wird dann mit Wasser gefällt und der gewaschene und getrocknete Niederschlag mit

Toluol ausgezogen. Das aus dem Toluol abgeschiedene Rohemodin wird aus siedendem Toluol und zuletzt aus Eisessig umkrystallisirt (mit Blutkohle) (OESTERLE, *Ar.* **237**, 699). — Schmelzp.: 250—255° (H.); 254° (D., E.); 250° (OE.). Leicht löslich in Alkohol. Erhitzt man Emodin mit conc. Schwefelsäure einige Zeit, bringt einige Tropfen in Wasser und übersättigt mit NH_3, so entsteht kirschrothe Färbung. Giebt mit Propionsäureanhydrid ein Derivat vom Schmelzp.: 121—122°. Lässt sich mit Sn + HCl reduciren.

Wahrscheinlich identisch mit Frangula-Emodin ist Rhamno-Emodin $C_{15}H_{10}O_5$. *V.* Im Rhamnus cathartica. Wird durch Ausziehen der Früchte mit NH_3 gewonnen (TSCHIRCH, POLACCO, *Ar.* **238**, 473). — Orangeroth. Schmelzp.: 254—255°. Löslich in Alkohol mit tiefgelber, in Alkalien mit rother Farbe; giebt mit H_2SO_4 erhitzt, in Wasser gegossen und mit NH_3 übersättigt die rothe Färbung des Frangula-Emodins (vgl. oben). Ist der purgirende Bestandtheil der Rhamnusfrüchte.

Aloë-Emodin *s. unten sub e.*

Rhabarberon $C_{15}H_{10}O_5$. *V.* Im chinesischen Rhabarber. Findet sich beim Extrahiren mit Aether in den späteren Extracten und geht beim Schütteln mit Sodalösung in diese über (HESSE, *A.* **309**, 42). — Kleine gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 212°. Sehr leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, löslich in kohlensauren Alkalien mit purpurrother Farbe. Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Rhabarberhydranthron (s. u.).

Rhabarberhydranthron $C_{15}H_{12}O_4$. *B.* Beim Erhitzen von Rhabarberon (s. o.) mit Jodwasserstoffsäure (H., *A.* **309**, 43). — Mikroskopische, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 215—220°. Schwer löslich in Aether, Alkohol und Benzol.

Dibenzoyl-Frangula-Emodin $C_{29}H_{18}O_7 = C_{15}H_8(C_6H_5.CO)_2O_5$. Bräunlichgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 225° (OESTERLE, *Ar.* **237**, 703).

***Frangulin** (*S. 455*). Constitution: $C_{15}H_7O_2(OH)_2.O.CH-CH.CH(OH).CH(OH).CH$ (mit $-O-$ Brücke zwischen den beiden ersten CH) (OH).CH_3? (LÉGER, *C. r.* **134**, 1586).

e) Aloë-Emodin, Methylisooxychrysazin, 2-Methyl-1,4,7-Trioxyanthrachinon (?) (vgl. LÉGER, *C. r.* **134**, 1112). *V.* Neben Barbaloïn und Isobarbaloïn in der Barbadosaloë (L., *Bl.* [3] **23**, 785). In Ugandaaloë (TSCHIRCH, KLAVENESS, *Ar.* **239**, 248). In allen Aloëarten, ausgenommen Natalaloë und Aloë soccotrina liquida; in Barbadosaloë zu 0,15% (T., PEDERSEN, *Ar.* **236**, 205). In dem mit Ammoniak aus den Sennesblättern extrahirten „Anthraglucosennin" (T., HIEPE, *Ar.* **238**, 432). — *B.* Scheidet sich bei Einwirkung von wässeriger Salzsäure auf Aloïn in alkoholischer Lösung als rothbrauner Körper aus und wird durch Sublimiren und Umkrystallisiren aus siedendem Toluol gereinigt (OESTERLE, *Ar.* **237**, 81). Aus Barbaloïn oder Isobarbaloïn durch Erwärmen mit Natriumsuperoxyd-Lösung auf dem Wasserbade (L., *C. r.* **134**, 1111). — *Darst.* Man übergiesst Barbadosaloë mit nicht zu viel Alkohol, filtrirt von der grossen Menge ungelöst bleibenden Aloïns ab und fällt die Lösung wiederholt mit viel angesäuertem Wasser. Das Harz scheidet sich allmählich vollständig ab; aus der neutralisirten Lauge krystallisirt dann in der Kälte das Aloïn aus. Die von letzterem abfiltrirte dunkelbraune Flüssigkeit wird nun wiederholt mit Aether oder Benzol ausgeschüttelt, die das Emodin quantitativ aufnehmen und beim Verdunsten krystallinisch zurücklassen (T., *C.* **1898** II, 211). Durch eine Lösung (15:250) des Aloïns aus Barbadosaloë in 1%iger Kalilauge wird ein CO_2-freier Luftstrom geleitet, worauf man die Flüssigkeit mit H_2SO_4 ansäuert und der Lösung das Emodin mit Benzol entzieht (T., *C.* **1898** II, 211). — Orangegelbe Nadeln. Schmilzt nach Sublimation und nochmaliger Krystallisation aus Toluol bei 224° (OE.). Sublimirbar im Wasserstoffstrome. Leicht löslich in Aether, heissem Alkohol und Benzol. Absorptionsspectrum: T., *Ar.* **237**, 86. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit kirschrother Farbe. Erhitzt man dieses Emodin mit conc. Schwefelsäure, bringt einige Tropfen der Mischung in Wasser und übersättigt mit NH_3, so entsteht eine violette Färbung. Giebt mit Propionsäureanhydrid ein Derivat vom Schmelzp.: 152—153°. Lässt sich mit Sn + HCl reduciren (OE., *Ar.* **237**, 699). Giebt beim Erhitzen mit Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzp.: 208,7° (corr.), welcher durch CrO_3 zu einer in Anthrachinon überführbaren Säure oxydirt wird.

Diacetyl-Aloëemodin $C_{19}H_{14}O_7 = C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_5$. *B.* Durch Kochen von Aloëemodin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (OE., *Ar.* **237**, 84). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig und Wasser). Schmelzp.: 177—178°. Löslich in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Chloroform, fast unlöslich in Petroleumäther.

Triacetyl-Aloëemodin $C_{15}H_7O_2(O.C_2H_3O)_3$ (?). Schmelzp.: 170° (T., HIEPE, *Ar.* **238**, 434).

Tribenzoylaloëemodin $C_{36}H_{22}O_8 = C_{15}H_7(C_6H_5.CO)_3O_5$. Grünlichgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 235° (OE., *Ar.* **237**, 703).

Tetrachlor-Aloëemodin, Tetrachlor-Methylisooxychrysazin $C_{15}H_6O_5Cl_4$. *B.* Aus chlorirtem Barbaloïn oder Isobarbaloïn durch Na_2O_2 (L., *C. r.* **134**, 1112). — Orangerothe wasserhaltige Nadeln aus CH_3OH. Schmelzp.: 228—231° (corr.). Schwer löslich. Liefert ein Triacetylderivat (s. u.).

Triacetylderivat $C_{21}H_{12}O_8Cl_4 = C_{15}H_3(CH_3.CO)_3O_5Cl_4$. Blassgelbe Nadeln (aus Chloroform + Aceton). Schmelzp.: 270—271° (corr.) (L., *C. r.* **134**, 1112).

Tetrabrom-Methylisooxychrysazin $C_{15}H_6O_5Br_4$. *B.* Aus bromirtem Barbaloïn durch Na_2O_2 (L., *C. r.* **134**, 1112). — Zinnoberrothe Nadeln aus $CH_3.OH$. Schmelzp.: 264—266° (corr.).

f) Nataloëemodin $C_{15}H_{10}O_5$ (?). *B.* Aus Methylnataloëemodin (s. u.) durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° (Léger, *C. r.* **134**, 1113). — Dunkelorangerothe wasserhaltige Nadeln aus $CH_3.OH$. Schmelzp.: 220,5° (corr.). In Natronlauge mit violetter, in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe löslich.

Methyl-Nataloëemodin $C_{16}H_{12}O_5 = C_6H_3(OH)(CO)_2C_6H(O.CH_3)(CH_3)(OH)$?. *B.* Aus Nataloïn oder Homonataloïn durch Na_2O_2 (L., *C. r.* **134**, 1112). — Blassorangegelbe Nadeln aus $CH_3.OH$. Schmelzp.: 238° (corr.). Sublimirbar. In Alkalien mit orangegelber, in conc. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich. Wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° in Nataloëemodin (s. o.) verwandelt.

g) Senna-Isoemodin $C_{15}H_{10}O_5$. *V.* In dem mit Aether erschöpften „Anthraglucosennin" (s. S. 325 bei Aloë-Emodin) (Tschirch, Hiepe, *Ar.* **238**, 437). — Hellgelbe, amorphe Substanz. Löslich in Petroleumäther (im Gegensatz zum Emodin).

Tetraoxy-Methylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_6 = CH_3.C_{14}H_3O_2(OH)_4$. *B.* Durch Einwirkung von Sulfomonopersäure auf Aloë-Emodin (S. 325) (Seel, *B.* **33**, 3213). — Rothe Krystalle (aus Eisessig, Benzol oder CCl_4).

3. *Dimethylanthrachinon $C_{16}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_{14}H_6O_2$ (*S. 455—457*).

9) ***1,2- oder 2,3-Dimethylanthrachinon*** $(CH_3)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_4$ (vielleicht identisch mit der im Hptw. Bd. III, S. 456 sub Nr. 4 aufgeführten Verbindung). *B.* Durch Oxydation des o-Dimethylanthranols (Spl. Bd. II, S. 663) mittels CrO_3 in Eisessiglösung (Limpricht, Martens, *A.* **312**, 103). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Sublimirt unzersetzt. Giebt mit Zinkstaub und wässerigem Alkali blutrothe Färbung.

Z. 456, Z. 1 v. u. statt: „241" lies: „240".
S. 457, Z. 8, Z. 10 u. Z. 16 v. o. statt: „241" lies: „240".

5. *Retenchinon $C_{18}H_{16}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \text{———} CO \\ (CH_3)_2CH.C_6H_2(CH_3).CO \end{matrix}$ (*S. 458—459*).

Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 2158,0 Cal. (Valeur, *Bl.* [3] **19**, 514). Liefert mit Arylhydrazinsulfonsäuren orangerothe bis blaurothe Farbstoffe (Act.-Ges. f. chem. Ind. Rheinau, D.R.P. 46746; *Frdl.* **II**, 478).

H. *Chinone $C_nH_{2n-22}O_2$ (*S. 459—461*).

S. 459, Z. 9 v. o. statt: „Fluoren" lies: „Fluoranthenchinon".

2. *Chinone $C_{16}H_{10}O_2$ (*S. 459—461*).

2) ****Phenylnaphtochinon*** $C_6H_5.C_{10}H_5O_2$ (*S. 459—461*). *Derivate s. auch Hptw. Bd. II, S. 1002 und Bd. IV, S. 453.*

S. 460, Z. 15 v. u. statt: „145—155" lies: „154—155".

Oxy-Phenylnaphtochinon $C_{16}H_{10}O_3 = C_6H_4<\begin{matrix} CO\text{——}CO \\ C(OH):C.C_6H_5 \end{matrix}$ oder $C_6H_4<\begin{matrix} CO.C.OH \\ CO.C.C_6H_5 \end{matrix}$ [verschieden (?) von der im Hptw. Bd. III, S. 460—461 aufgeführten Verbindung von Zincke und Breuer]. *B.* Aus 2-Phenyl-3-Oxynaphtol(1) durch Einleiten eines starken Luftstromes zur Lösung desselben in Natronlauge, wobei als Zwischenproduct das Phenylhydroxynaphtochinhydron (S. 327) auftritt (Volhard, *A.* **296**, 18). — Gelbe und rothe Nadeln aus Alkohol. Geriefte Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 146—147°. Leicht löslich in Ammoniak und in Alkalien mit rothbrauner Farbe. Die schwefelsaure Lösung wird mit thiophenhaltigem Benzol erst grün, dann dunkelblau. Liefert, mit Zinkstaub destillirt, β-Phenylnaphtalin. — $Ag.C_{16}H_9O_3$. Braunrother, krystallinischer Niederschlag. Löslich in reinem Wasser und Alkohol.

Methyläther $C_{17}H_{12}O_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO.C.O.CH_3\\ \ddot{}\\ CO.C.C_6H_5\end{smallmatrix}$. Braungelbe, spitzige Rhomben aus Methylalkohol. Schmelzp.: 122—123° (VOLHARD, *A.* **296**, 20). Reagirt mit o-Phenylendiamin auch bei stundenlangem Kochen nicht. Giebt die Indopheninreaction.

Acetat $C_{18}H_{12}O_4 = C_{16}H_9O_2.O.CO.CH_3$. Gelbe Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 112° bis 113.5° (V., *A.* **296**, 21).

Oxim des Oxy-Phenylnaphtochinons $C_{16}H_{11}O_3N = C_{16}H_{10}O_2:N.OH$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 215—216°. Die alkoholische Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv braunschwarz (V., A. **296**, 22).

Verbindung $C_{32}H_{22}O_5 = C_{16}H_{11}O_2.O.C_{16}H_{11}O_2$? **(Phenylhydroxynaphtochinhydron?).** *B.* Aus 2-Phenyl-3-Oxynaphtol(1) durch Einleiten von Luft in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung; auch als Zwischenproduct beim Durchleiten von Luft durch die Lösung in Natronlauge (V., *A.* **296**, 30). — Dunkle, in Wasser fast schwarz aussehende Kryställchen. Schmelzp.: 171,5—172,5°. — $Ag_2.C_{32}H_{20}O_5$. Tief blaurothe Masse. Löslich in Alkohol und Wasser.

Anhydrid des 2-o,p-Dioxyphenyl-3-Oxynaphtochinons(1,4), Dehydro-α-Naphtochinonresorcin $C_{16}H_8O_4 =$ [Strukturformel: C_6H_4-Ring mit CO, C, C, CO; C—Ring mit OH, verbunden über O]. *B.* Aus Resorcin und 2,3-Dichlor-α-Naphtochinon bei Gegenwart von Natriumäthylat (LIEBERMANN, *B.* **32**, 924). — Röthliche Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: oberhalb 300°. Sehr wenig löslich in Alkohol. In Alkalien mit blauer Farbe löslich.

Acetylderivat $C_{18}H_{10}O_5 = C_{16}H_7O_4(C_2H_3O)$. Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt: 289°. Schwer löslich (L., *B.* **32**, 924).

3. Chinone $C_{17}H_{12}O_2$.

Benzoylnaphtochinone $C_{17}H_{10}O_3 = C_6H_5.CO.C_{10}H_5O_2$ *und Derivate s. Hptw. Bd. III, S. 254—255.*

4. Chinone $C_{20}H_{18}O_2$.

1) ***1¹-Benzylo-1-Propylnaphtochinon(3,4)*** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\text{———————}CO\\ C[CH(CH_2.CH_3).CH_2.C_6H_5]:CH\end{smallmatrix}$.

2-Chlornaphtochinon(3,4)-Benzoylaceton(1) $C_{20}H_{13}O_4Cl =$ $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\text{————————}CO\\ C[CH(CO.C_6H_5).CO.CH_3]\end{smallmatrix}\!\!>CCl$. *B.* Aus 3,4-Dichlor-1,2-Naphtochinon und Natrium-Benzoylaceton in Alkohol (HIRSCH, *B.* **33**, 2416). — Dunkelrothe Täfelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 195°. Alkalische Lösung dunkelgrün.

2) ***2¹-Benzylo-2-Propylnaphtochinon(1,4)*** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO.C.CH(CH_2.CH_3).CH_2.C_6H_5\\ \ddot{}\\ CO.CH\end{smallmatrix}$.

3-Chlornaphtochinon(1,4)-Benzoylaceton(2) $C_{20}H_{13}O_4Cl = C_{10}H_4O_2Cl.CH(CO.CH_3).CO.C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 2,3-Dichlor-1,4-Naphtochinon und 2 Mol.-Gew. Natrium-Benzoylaceton in Alkohol (MICHEL, *B.* **33**, 2407). — Gelbe Tafeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 109°. Natriumalkoholat färbt die alkoholische Lösung violett, nach einigen Stunden roth.

I. *Chinone $C_nH_{2n-24}O_2$ (*S. 461—462*).

2. *Chinone $C_{18}H_{12}O_2$ (*S. 462*).

2) ***1,3-Diphenylbenzochinon(2,5)*** $CO<\begin{smallmatrix}CH:C(C_6H_5)\\ CH:C(C_6H_5)\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Durch Oxydation von 5-Amino-2-Oxy-1,3-Diphenylbenzol (Spl. Bd. II, S. 543) mit Bichromat und Schwefelsäure (BORSCHE, *B.* **32**, 2938; *A.* **312**, 230; HILL, *Am.* **24**, 8). — Ziegelrothe Nadeln. Schmelzp.: 137—138° (B.); 135—136° (corr.) (H., SOCH, *B.* **33**, 1241). Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich.

Monoxim $C_{18}H_{13}O_2N$ *s.* **5-Nitroso-2-Oxy-1,3-Diphenylbenzol,** *Spl. Bd. II, S. 543.*

Benzoylverbindung des Monoxims $C_{25}H_{17}O_3N$. Goldbraune Prismen oder zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 163—164° (Zersetzung) (B., *A.* **312**, 227).

4-Anilino-1,3-Diphenylbenzochinon(2,5) $C_{24}H_{17}O_2N = C_6H_5.NH.C_6HO_2(C_6H_5)_2$. *B.* Man kocht eine Lösung von 0,4 g Diphenylbenzochinon und 0,5 g Anilin in 20 ccm

Alkohol 3 Stunden auf dem Wasserbade (Borsche, *A.* **312**, 231). — Dunkelrothes Krystallpulver aus Alkohol. Schmelzp.: 167°.

3. Chinon $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_4<{CO.CH \atop CO.\ddot{C}.CH<{CH_2 \atop CH_2}>C_6H_4}$.

2-Brom-1,4-Naphtochinon-3,α,γ-Diketohydrinden $C_{19}H_9O_4Br = C_6H_4<{CO.CBr \atop CO.\ddot{C}.CH<{CO \atop CO}>C_6H_4}$. *B.* Durch Erhitzen von 2,3-Dibrom-α-Naphtochinon (S. 275) mit Natrium-α,γ-Diketohydrinden-β-Carbonsäureester (Spl. Bd. II, S. 1080) in Alkohol auf 150° (Liebermann, Lanser, *B.* **34**, 1553). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 287°. Färbt sich mit alkoholischer Kalilauge violett.

*K. Chinone $C_nH_{2n-26}O_2$ und $C_nH_{2n-28}O_2$ (*S. 462—463*).

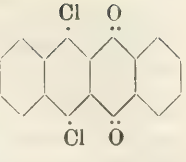
I. *Chinone $C_{18}H_{10}O_2$ (*S. 462—463*).

1) ****Chrysochinon*** $\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ \cdot \quad \cdot \\ C_{10}H_6.CO \end{matrix}$ (*S. 462—463*). *Darst.* Man kocht 50 g gut gepulvertes Chrysen (Spl. Bd. II, S. 129), 500 g Eisessig und 200—220 g käufliches Natriumbichromat 8—9 Stunden am Rückflusskühler und giesst dann das Reactionsgemisch in ungefähr das gleiche Gewicht heisses Wasser (Gräbe, Hönigsberger, *A.* **311**, 262). — Nadeln (aus Toluol oder Benzol). Blättchen oder Tafeln (aus heissem Eisessig). Schmelzp.: 239,5° (corr.). 1 Thl. Chrysochinon löst sich bei 15° in 550 Thln. Eisessig oder 230 Thln. Toluol. In conc. Schwefelsäure mit violettstichig-blauer Farbe (unter Bildung des Disulfates) löslich; die Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Wasser chocoladenbraun; bezw. erstarrt zu einem Brei dunkelbrauner Nädelchen des Monosulfates; viel Wasser zerlegt diese Salze (Kehrmann, Mattisson, *B.* **35**, 344). Die Lösung in conc. Schwefelsäure giebt bei starker Verdünnung ein charakteristisches Absorptionsspectrum (G., H.). Chrysochinon wird durch verdünnte $KMnO_4$-Lösung zu Diphtalylsäure (Spl. Bd. II, S. 1185), durch schmelzendes Kali bei Gegenwart eines Oxydationsmittels (PbO_2) zu einem Gemisch von Chrysensäure und β-Chrysensäure (Spl. Bd. II, S. 878) oxydirt.

Monoxim $C_{18}H_{11}O_2N = C_{16}H_{10}<{C:N.OH \atop CO}$. *B.* Beim Erwärmen von Chrysochinon (1 Mol.-Gew.) und salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.-Gew.) mit Na_2CO_3 ($^1/_2$ Mol.-Gew.) in alkoholischer Lösung im Wasserbade (G., H., *A.* **311**, 272). — Orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 160—161°. Mässig löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit intensiv violettrother, in verdünnter Natronlauge mit gelbbrauner Farbe; aus letzterer Lösung scheidet sich beim Erkalten ein broncefarbenes, durch Wasser leicht zersetzbares Natriumsalz ab. Wird durch HCl in Eisessig bei 100° in zwei isomere Phenylnaphtalin-Dicarbonamidsäuren, Schmelzp.: 220° und 260° (Spl. Bd. II, S. 1106), übergeführt; erfolgt diese Umlagerung aber bei 130—140°, so entsteht neben der Amidsäure vom Schmelzpunkt 260° eine Chrysoketoncarbonsäure (Spl. Bd. II, S. 1021).

2) ****Naphtanthrachinon*** (*S. 463*). Constitution: [Strukturformel: —CO— / —CO—] (Gabriel, Colman, *B.* **33**, 449). — Zerfällt in der Kalischmelze in β-Naphtoësäure (Spl. Bd. II, S. 865) und Benzoësäure.

3) ***Naphtacenchinon:*** [Strukturformel mit O / O]
B. Durch Oxydation von in siedendem Eisessig gelöstem Dihydronaphtacen (Spl. Bd. II, S. 126) oder Naphtacen (Spl. Bd. II, S. 129) mit CrO_3 (Gabriel, Leupold, *B.* **31**, 1277). — Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 294°. Sublimirt in orangegelben Nadeln. Sehr wenig löslich in Eisessig, schwer in siedendem Aceton und Benzol, löslich in conc. Schwefelsäure mit tief rothvioletter Farbe. In Eisessig unter Zusatz von etwas Zinkstaub mit eosinrother Farbe, welche beim Erkalten und Durchschütteln der Flüssigkeit verschwindet, löslich. Durch Verschmelzen mit KOH bei 310° werden, neben Dioxynaphtacenchinon (vgl. S. 329), Benzoësäure und β-Naphtoësäure (Spl. Bd. II, S. 865) erhalten. Bei der Zinkstaubdestillation bilden sich Naphtacen und Dihydronaphtacen. Conc. Salpetersäure liefert eine Mononitroverbindung (S. 329).



Dichlornaphtacenchinon $C_{18}H_8O_2Cl_2$ = *B.* Durch $2^1/_2$—3-stdg. Erhitzen von Dioxynaphtacenchinon (vgl. unten) mit $POCl_3 + PCl_5$ auf 145° (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1282). — Strohgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 259—260° (corr.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Nitrobenzol oder Aethylbenzoat, löslich in 150 Thln. siedendem Eisessig. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist eosinroth. Die Lösung in heissem Eisessig wird auf Zusatz von Zinkstaub violettroth und entfärbt sich beim Abkühlen und Durchschütteln. Wird durch Jodwasserstoffsäure bei 132° in Dihydronaphtacen (Spl. Bd. II, S. 126) übergeführt.

Nitronaphtacenchinon $C_{18}H_9O_4N = C_{18}H_9O_2(NO_2)$. a) Nitronaphtacenchinon I. *B.* Durch Zufügen von rauchender Salpetersäure zu Naphtacenchinon, welches in Eisessig aufgeschlämmt ist (G., L., *B.* **31**, 1278). — Gelbe Nadeln aus Aethylbenzoat. Sublimirt in schwefelgelben Nadeln, die sich bei 280° dunkler färben und bei 315° schmelzen.

b) Nitronaphtacenchinon II. *B.* Durch Zutropfen von conc. Salpetersäure zu Dihydronaphtacen, welches in Eisessig aufgeschlämmt ist, unter Wasserkühlung (G., L., *B.* **31**, 1278). — Citronengelbe, zu Sternen oder Bündeln vereinigte Nadeln aus Aethylbenzoat, die sich oberhalb 200° verfärben und gegen 240° zu einer tiefrothen zähen Flüssigkeit schmelzen. Schwer löslich in heissem Eisessig, besser in Essigsäureanhydrid, leicht in heissem Nitrobenzol und Aethylbenzoat unter theilweiser Zersetzung.

Dianilinonaphtacenchinon $C_{30}H_{20}O_2N_2 = C_{18}H_8O_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Dichlornaphtacenchinon (s. o.) mit Anilin auf ca. 180° (G., L., *B.* **31**, 1282). — Braune, kupferglänzende Blättchen aus Eisessig, die im durchfallenden Lichte grauviolett erscheinen. Schmelzp.: gegen 245°.

Dioxynaphtacenchinon $C_{18}H_{10}O_4 = C_6H_4<\begin{matrix}C(OH).C.CO\\ C(OH).C.CO\end{matrix}>C_6H_4$ *ist das Isoäthindiphtalid Hptw. Bd. II, S. 2034 u. Spl Bd. II, S. 1187.*

Diacetyldioxynaphtacenchinon $C_{22}H_{14}O_6 = C_{18}H_8O_2(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Dioxynaphtenchinon (vgl. oben) mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas $ZnCl_2$ (G., L., *B.* **31**, 1280). — Orangegelbe Nädelchen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Beginnt bei 215° unter Rothfärbung zu sintern und schmilzt bei 220—235° zu einer tiefrothen Flüssigkeit, die unter Gasentwickelung wieder erstarrt und bei 260° noch nicht wieder schmilzt.

Dibenzoyldioxynaphtacenchinon $C_{32}H_{18}O_6 = C_{18}H_8O_2(O.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Dioxynaphtacenchinon (vgl. oben) mit der 10-fachen Menge Benzoylchlorid unter Zusatz einiger Körnchen $ZnCl_2$ (G., L., *B.* **31**, 1281). — Citronengelbe Nadeln aus Aethylbenzoat. Beginnt bei ca. 320° zu sintern und schmilzt bei 334—339°.

Kα. Chinone $C_nH_{2n-30}O_2$.

1. 2-Benzhydrylnaphtochinon(1,4), α-Naphtochinondiphenylmethan $C_{23}H_{16}O_2 = C_{10}H_5O_2.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus α-Naphtochinon und Benzhydrol in Alkohol oder Eisessig (MÖHLAU, *B.* **31**, 2351) oder in eisessigschwefelsaurer Lösung (M., KLOPFER, *B.* **32**, 2149). — Citronengelbe nadelförmige Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Aether, Benzol, Petroleumäther und Essigester.

α-Naphtochinon-p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan $C_{27}H_{26}O_2N_2 = C_{10}H_5O_2.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus α-Naphtochinon durch 4-stdg. Erwärmen mit p,p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol in Alkohol oder Eisessig (MÖHLAU, *B.* **31**, 2351; M., KLOPFER, *B.* **32**, 2150). Beim Durchleiten von Luft durch eine mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des α-Hydronaphtochinon-2,p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethans (M., KEGEL, *B.* **33**, 2866). — Violettrothe Blättchen aus Aether, die bei 132° erweichen und bei 152° geschmolzen sind. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol und Benzol. Lösung in Säuren hellgelb.

α-Naphtochinon-p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylcarbinol $C_{27}H_{26}O_3N_2 = C_{10}H_5O_2.C(OH)[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Oxydation von α-Naphtochinon-p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan (s. o.) mit PbO_2 in saurer Lösung (M., KL., *B.* **32**, 2151). — $ZnCl_2$-Doppelsalz $3C_{27}H_{25}O_2N_2Cl + 2ZnCl_2 + 2H_2O$. Dunkelblaues Krystallpulver aus Alkohol. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser. Färbt grünlichblau.

5,6-Dioxy-α-Naphtochinon-2 (oder 3)-Diphenylmethan $C_{23}H_{16}O_4 = (HO)_2C_{10}H_3O_2.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Naphtazarin und Diphenylcarbinol in eisessigschwefelsaurer Lösung (M., KL., *B.* **32**, 2152). — Gelbrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 196°.

Sublimirt von 170° ab. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol. Lösung in conc. Schwefelsäure carmoisinroth, in Alkalilaugen blauviolett.

5, 6 - Dioxy - α - Naphtochinon - 2 (oder 3) - p, p'- Tetramethyldiaminodiphenylmethan $C_{27}H_{26}O_4N_2 = (HO)_2C_{10}H_3O_2.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erwärmen von Naphtazarin mit p, p'-Tetramethyldiaminodiphenylcarbinol in Alkohol (M., KL., *B.* **32**, 2152). — Violette Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 183°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, Aether und Eisessig. Leicht löslich in verdünnten Säuren mit rubinrother, schwer in Alkalien mit blauer Farbe.

2. 1-Diphenyläthyl-Naphtochinon(3,4) $C_{24}H_{18}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO——CO\\C[CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5]:CH\end{matrix}$.

2 - Chlornaphtochinon (3, 4) - Desoxybenzoïn(1) $C_{24}H_{15}O_3Cl =$ $C_6H_4<\begin{matrix}CO——CO\\C[CH(C_6H_5).CO.C_6H_5]\end{matrix}\geqslant C.Cl$. *B.* Aus 3,4-Dichlornaphtochinon(1,2) und Natrium-Desoxybenzoïn in Alkohol (HIRSCH, *B.* **33**, 2417). — Goldgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 195,5°. Natriumäthylat färbt die alkoholische Lösung tief roth.

L. *Chinone $C_nH_{2n-32}O_2$ bis $C_nH_{2n-38}O_2$ (*S. 463—464*).

1a. Crackenchinon $C_{24}H_{16}O_2$. *B.* Aus Cracken (Spl. Bd. II, S. 132) mit Chromsäure und Eisessig (KLAUDY, FINK, *M.* **21**, 131). — Rothe Kryställchen. Schmelzp.: 208°. Ziemlich löslich in Eisessig, löslich in conc. Salpetersäure. Essigsäureanhydrid + Natriumacetat giebt die Farbenreaction der ringförmigen Orthodiketone.

Lα. Chinone $C_nH_{2n-40}O_2$.

1,4-Bisbenzhydrylchinon(2,5), Benzochinonbisdiphenylmethan $C_{32}H_{24}O_2 = C_6H_2O_2[CH(C_6H_5)_2]_2$. *B.* Aus p-Benzochinon und Benzhydrol in Alkohol oder Eisessig (MÖHLAU, *B.* **31**, 2351) oder in eisessigschwefelsaurer Lösung (M., KLOPFER, *B.* **32**, 2147). — Gelbe Prismen aus Alkohol, die bei 238° erweichen und bei 250° geschmolzen sind. Unlöslich in Aether, ziemlich schwer löslich in Eisessig und Alkohol, leichter in Benzol.

Benzochinon - Bis - p, p' - tetramethyldiaminodiphenylmethan $C_{40}H_{44}O_2N_4 = C_6H_2O_2[CH\{C_6H_4.N(CH_3)_2\}_2]_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erwärmen von p-Benzochinon mit p, p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol in Alkohol (M., KL., *B.* **32**, 2148). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 245°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und Benzol. Oxydationsmittel färben die sauren Lösungen blaugrün.

M. *Chinone mit vier Atomen Sauerstoff (*S. 464*).

Dichinoyl $C_6H_2O_4$. Oxime *s. Hptw. Bd. II, S. 923 u. Spl. Bd. II, S. 568.*

Dioxydichinoyl, Rhodizonsäure $(HO)_2C_6O_4$ *s. Hptw. Bd. III, S. 355—356 u. Spl. Bd. III, S. 265.*

Trichinoyl $C_6O_6 + 8H_2O$ *s. Hptw. Bd. III, S. 356.*

Toludichinoyl $CH_3.C_6HO_4$ Tetroxim $CH_3.C_6H(:N.OH)_4$ *s. Hptw. Bd. II, S. 962, Z. 12 v o., u. Spl. Bd. II, S. 581.*

Trioxim des Oxytoludichinoyls, Dinitroso-Methylphloroglucinmonoxim $C_7H_7O_5N_3 =$ [Strukturformel: Ring mit CH_3, HO, :NOH, HON:, :NOH, O] oder [Ring mit CH_3, HO, :O, HON:, :NOH, NOH]. *B.* Aus Hydroxylaminchlorhydrat und Dinitroso-Methylphloroglucin (WEIDEL, POLLAK, *M.* **21**, 58). — Krystallinisch. Zersetzt sich bei 189—190°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Wasser und Benzol.

Naphtodichinone $C_{10}H_4O_4$.

1) *Naphtodichinon(1,2,3,4), Naphtodichinoyl* $C_6H_4<\begin{matrix}CO.CO\\CO.CO\end{matrix}$ *und Derivate Tetraketotetrahydronaphtalin* (S. 279).

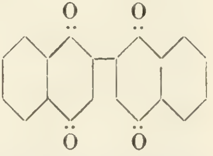
2) ***Naphtodichinon (1,4,5,6)*** $\begin{matrix} CH:CH.C.CO.CH \\ CO:CO.C.CO.CH \end{matrix}$. Tetrachlorderivat *s.* Tetrachlortetraketotetrahydronaphtalin, *Hptw. Bd. III, S. 387.*

Bichinon $C_{12}H_6O_4 = O_2C_6H_3.C_6H_3O_2$ *und Bichinhydron s. Hptw. Bd. II, S. 1038.*

Bitoluchinon $C_{14}H_{10}O_4$ = (Formel) *s. Hptw. Bd. II, S. 956 u. Spl. Bd. II, S. 578.*

Naphtacendichinon $C_{18}H_8O_4$ =
B. Durch Eintragen von Dioxynaphtacenchinon (vgl. S. 329) in rauchende Salpetersäure (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1283). — Kastanienbraune, quadratische oder oblonge Tafeln (aus Nitrobenzol oder Aethylbenzoat), die von 325° an sintern und bei 330—333° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit schmelzen. Fast unlöslich in Alkohol, etwas leichter löslich in Eisessig. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor wird Dioxynaphtacenchinon zurückerhalten, ebenso durch Schmelzen mit KOH bei 300° oder beim Kochen mit Kalilauge.

Bi-α-Naphtochinon $C_{20}H_{10}O_4$ =



B. Beim Uebergiessen von salzsaurem 4,4′-Diamino-1,1′-Dioxy-β,β-Binaphtyl mit Salpetersäure (D: 1,4) (WITT, DEDICHEN, *B.* **30**, 2663). Entsteht in geringer Menge, neben viel Monobrom-α-Naphtochinon, bei der Oxydation von Dibrom-α-Naphtol mit Salpetersäure (D: 1,48) (LIEBERMANN, SCHLOSSBERG, *B.* **32**, 546; vgl. MELDOLA, HUGHES, *Soc.* **57**, 632, 808; M., *B.* **32**, 868). — Gelblichweisse Krystalle, die sich bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig, Xylol oder Pyridin oder bei längerem Aufbewahren grünlich oder bräunlich färben. Zersetzt sich zwischen 270—280°. Riecht schwach juglonartig. Giebt bei der Destillation mit Zinkstaub β-Binaphtyl. Giebt mit o-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung eine aus Nitrobenzol in gelblichen, oberhalb 300° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung (M., *B.* **32**, 869).

Monoxim $C_{20}H_{11}O_4N = C_{20}H_{10}O_3:N.OH$. *B.* Aus Binaphtochinon und Hydroxylamin in Essigsäure (M., *B.* **32**, 868). — Röthlichbraune Blättchen, die bei 182—184° sich zu verfärben beginnen, jedoch erst oberhalb 306° schmelzen. Löst sich in Alkalien mit schön blauer, in conc. Schwefelsäure mit grüner, nach dem Verdünnen mit Wasser mit violetter Farbe. Die alkalische Lösung wird durch Zinkstaub orange gefärbt, nimmt aber an der Luft ihre blaube Farbe wieder an.

Bi-Naphtochinone $C_{20}H_{10}O_4$ *s. auch Hptw. Bd. III, S. 396—397 u. Spl. Bd. III, S. 285 bis 286, und Hptw. Bd. III, S. 463.*

XI. *Campherarten (*S. 465—514*).

A. *Campher $C_nH_{2n}O$ (S. *465—468*).

I. *Verbindungen $C_{10}H_{20}O$ (*S. 465—468*).

1) ****d-Citronellol*** (*S. 465*). Constitution: $(CH_3)(CH_2:)C.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.OH$, ***2,6-Dimethylokten(1)-ol(8)*** (vgl. HARRIES, RÖDER, *B.* **32**, 3363). *V.* Im Réunion-Geraniumöl (TIEMANN, R. SCHMIDT, *B.* **30**, 36). Im Java-Citronellöl (SCHIMMEL & Co., *C.* **1902** I, 1058). — Trennung von Geraniol (S. 344) durch Ueberführung in die sauren Phtalsäureester: FLATAU, LABBÉ, *C. r.* **126**, 1725; D.R.P. 106494; *C.* **1900** I, 882. — Kp_{755}: 221,5° (F., L., *C. r.* **126**, 1725). Kryoskopisches Verhalten: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 537. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Citronellal (S. 341), sowie dessen Umwandlungsproducte: Isopulegon (S. 384) und 1-Methylcyclohexanon(3) (Spl. Bd. I, S. 517 bis 518), d-Citronellsäure (Spl. Bd. I, S. 205) und Citronellsäurecitronellylester (T., R. S., *B.* **30**, 34). — Nachweis und Bestimmung: Durch Kochen mit starker Ameisensäure wird Citronellol in das Formiat verwandelt, während andere Terpenalkohole dabei in die entsprechenden Terpenkohlenwasserstoffe übergehen (WALBAUM, STEPHAN, *B.* **33**, 2306).

— Natriumdisulfitverbindung $C_{10}H_{21}O_4SNa = (CH_3)_2C(SO_3Na).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.OH$. Weisses, zerfliessliches Salz. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (L., *Bl.* [3] **21**, 1079).

*Citronellylacetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{19}$ (*S. 465*). Kp_{34}: 172—173° (Flatau, Labbé, *C. r.* **126**, 1727).

Citronellylvalerianat $C_{15}H_{28}O_2 = C_5H_9O_2.C_{10}H_{19}$. Kp_{31}: 194—196° (Fl., L., *C. r.* **126**, 1727).

Citronellylcapronat $C_{16}H_{30}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_{10}H_{19}$. Kp_{33}: 168—170° (Fl., L., *C. r.* **126**, 1727).

Citronellylcrotonat $C_{14}H_{24}O_2 = C_4H_5O_2.C_{10}H_{19}$. Kp_{35}: 138—140° (Fl., L., *C. r.* **126**, 1727).

Citronellylester der Diphenylcarbamidsäure $C_{23}H_{29}O_2N = (C_6H_5)_2N.CO.O.C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Citronellol, Diphenylcarbamidsäurechlorid (Spl. Bd. II, S. 188) und Pyridin im siedendem Wasserbade (Erdmann, Huth, *J. pr.* [2] **56**, 14, 42). — Nicht flüchtiges, in Wasser unlösliches Oel.

Saurer Phtalsäureester, Citronellylphtalsäure $C_{18}H_{24}O_4 = C_{10}H_{19}O.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Citronellol und Phtalsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1048) durch Erhitzen im Wasserbade (E., H., *J. pr.* [2] **56**, 40). — Dickes, goldgelbes Oel. D°: 1,0452 (Fl., L., *Bl.* [3] **19**, 85). — $Ag.C_{18}H_{23}O_4$. Prismen (aus Benzol durch Methylalkohol). Schmelzp.: 117—118° (Fl., L.); 120—124° (E., H.).

Dibromid der Citronellylphtalsäure $C_{18}H_{24}O_4Br_2$. — Aluminiumsalz $C_{54}H_{69}O_{12}Br_6Al$. Weisses Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, unlöslich in siedendem Wasser und Ligroïn (Fl., L., *Bl.* [3] **19**, 87).

2) ****Rhodinol*** (*S. 465*). *Als Rhodinol wird der im Rosenöl und im Pelargoniumöl vorkommende linksdrehende *Alkohol $C_{10}H_{20}O$ bezeichnet, welcher nach Barbier und Bouveault nicht optisch isomer, sondern structurisomer mit d-Citronellol* (S. 331) *ist und die Constitution $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.OH$ besitzt.* Das aus Pelargoniumöl gewonnene Rhodinol ist theilweise racemisirt (Monnet, Ba., *C. r.* **117**, 1092; Ba., Bo., *C. r.* **122**, 530, 673; Bo., *Bl.* [3] **23**, 458, 465). — Rosenartig riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 110°. D°: 0,8731 (aus Pelargoniumöl). D°: 0,8750 (aus Rosenöl) (Ba., Bo., *C. r.* **122**, 530). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Rhodinal (S. 350), Rhodinolsäure $C_{10}H_{18}O_2$ (im Spl. Bd. I, S. 205 als l-Citronellsäure aufgeführt), der Rhodinolester der Rhodinolsäure $C_{20}H_{36}O_2$, ferner Aceton und β-Methyladipinsäure (Spl. Bd. I, S. 301) (Ba., Bo., *C. r.* **122**, 673; Bo., *Bl.* [3] **23**, 465). Verhalten beim Esterificiren mit Essigsäure und H_2SO_4: Charabot, Hébert, *Bl.* [3] **25**, 955). — Das Acetat hat den Kp_{10}: 115°.

Als Rhodinol ist zeitweise ein Product, welches sich als Gemisch mit dem Hauptbestandtheil Geraniol erwiesen hat, bezeichnet worden, sowie auch das reine Geraniol (*S. 344*). Vgl. hierüber z. B.: Barbier, *C. r.* **117**, 177, 1092; **119**, 334; Erdmann, Huth, *J. pr.* [2] **53**, 42; vgl. dagegen: Bertram, Gildemeister, *J. pr.* [2] **53**, 225; *B.* **31**, 749; vgl. auch: Hesse, *J. pr.* [2] **53**, 238.

2a) ***Menthocitronellol*** wird der im Spl. Bd. I, S. 86 sub Nr. 9[7] unter dem Namen „***Menthonylalkohol***" aufgeführte Alkohol genannt, für welchen Wallach (*A.* **296**, 130) die Constitution $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.OH$ in Betracht zieht.

4) ****Menthol, 1-Methyl-4-Methoäthylcyclohexanol(3)*** $(CH_3)_2CH.CH<^{CH(OH).}_{CH_2\text{——}}$ $^{CH_2}_{CH_2}>CH.CH_3$ (*S. 465—468*). a) *l-Menthol (*S. 465—468*). *B.* Durch Reduction von Menthon (S. 347—348) mit Natrium neben kleinen Mengen Isomenthol (S. 336) (Beckmann, *J. pr.* [2] **55**, 20). Aus Gemengen mit Menthon lässt es sich isoliren, indem man das Menthon oximirt und als Oxim durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure entfernt (B., *J. pr.* [2] **55**, 17). — Menthol besitzt drei krystallisirte Modificationen, von denen die unbeständigste Form ausserordentlich schwach doppelbrechende Sphärokrystalle bildet, die zweite Modification bedeutend stärker doppelbrechende Sphärokrystalle, während das dritte Isomere radialfaserige Aggregate oder auch breite Nadeln mit starker Doppelbrechung bildet und die gewöhnliche Form des Menthols darstellt; Menthol ist also monotrop-trimorph (Schaum, *A.* **308**, 39). Krystallisationsgeschwindigkeit: Bogojawlensky, *Ph. Ch.* **27**, 597. Schmelzp.: 43°. Kp.: 211—213°. $[\alpha]_D$ in 20%iger alkoholischer Lösung: — 49,3° (B., *J. pr.* [2] **55**, 15). Aenderung des Schmelzpunktes durch Druck: Heydweiller, *W.* **64**, 728; Hulett, *Ph. Ch.* **28**, 667. Kryoskopisches Verhalten: Biltz, *Ph. Ch.* **27**, 539. D^{40}_{40}: 0,8909. $[\alpha]_D^{47}$: — 49,88°. Magnetische Rotation: Perkin, *Soc.* **81**, 309. Menthol wird durch Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) bei 200° zu Menthan (Hexahydrocymol) redu-

cirt; bei Zimmertemperatur entsteht in 40 Stunden tert. Menthyljodid (s. u.) (KONDAKOW, LUTSCHININ, *J. pr.* [2] **60**, 257). Durch Schütteln mit Vitriolöl bei 0° entsteht Menthan, Cymolsulfonsäure und ein Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{18})_2$ (Kp_{20}: 190—191°, $D^{20}{}_4$: 0,8814) (TOLOCZKO, *Ж.* **29**, 46). Bei der Einwirkung von Benzaldehyd in Gegenwart von Natrium entsteht neben anderen Producten Benzylidenmenthon (S. 140) (MARTINE, *C. r.* **133**, 41). Verhalten im Thierkörper: BONANNI, *B. Ph. P.* **1**, 308; FROMM, CLEMENS, *H.* **34**, 389. — $NaO.C_{10}H_{19}$ (B., *J. pr.* [2] **55**, 16).

* **Menthylchlorid** $C_{10}H_{19}Cl$ (*S. 466*). Das aus Menthol und PCl_5 gewonnene Präparat scheint ein Gemenge zu sein; bei partieller HCl-Entziehung durch Kochen mit alkoholischem Kali oder mit Anilin bleibt ein linksdrehendes Menthylchlorid (secundäres „beständiges“ Menthylchlorid) zurück (SLAVINSKI, *Ж.* **29**, 118; *C.* **1897** I, 1058; KURSANOW, *Ж.* **33**, 295; *C.* **1901** II, 346). Dieses zeigt Kp_{738}: 113,5—114,5°, $D^0{}_0$: 0,9555, $D^{20}{}_0$: 0,9411, $[\alpha]_D$: —50° 56′. Es giebt beim Kochen mit Natrium nur das krystallinische Dimenthyl, während aus rohem Menthylchlorid krystallinisches und flüssiges Dimenthyl gebildet wird.

Ueber Menthylchlorid aus Menthen und rauchender Salzsäure s. ferner: ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* **41**, 54; ARTH, *A. ch.* [6] **7**, 476.

* **Menthylbromid** $C_{10}H_{19}Br$ (*S. 466*). *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von l-Dibrommenthylamin $C_{10}H_{19}NBr_2$ (aus 20 g l-Menthylamin mit Brom und Kalilauge), gelöst in Aether, in die Lösung von 20 g $NH_3O.HCl$ in Wasser (KIJNER, *J. pr.* [2] **52**, 427).

Tertiäres Menthyljodid $C_{10}H_{19}J$ (*identisch mit dem * Menthyljodid des Hptw. Bd. III, S. 466, Z. 16 v. u.?*). *B.* Aus Menthol durch bei 0° gesättigte Jodwasserstoffsäure in ca. 40 Stunden bei Zimmertemperatur (KONDAKOW, LUTSCHININ, *J. pr.* [2] **60**, 258). Aus Menthomenthen und bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur (K., L.). — Kp_{18}: 124—126°. D^0: 1,3836. $D^{16,5}$: 1,3155. Liefert mit feuchtem Silberoxyd tertiäres Menthol (S. 336).

Chloromethylmenthyläther $C_{11}H_{21}OCl = CH_2Cl.O.C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Einwirkung von Salzäure auf eine Mischung von Formaldehyd und Menthol (WEDEKIND, *B.* **34**, 814; D.R.P. 119008; *C.* **1901** I, 806). — Leicht bewegliches, stark lichtbrechendes Oel. Kp_{13-16}: 160—163°. D: 0,9821. n_D: 1,465. $[\alpha]_D{}^{27}$: —172,57° in Chloroform (c = 6,78 g). Raucht an der Luft. Heisses Wasser spaltet in Formaldehyd, Menthol und Salzsäure. Reagirt mit Natriumphenolaten R.ONa leicht unter Bildung von Aethern $C_{10}H_{19}.CH_2.O.R$.

* **Aethylmenthyläther** $C_{12}H_{24}O = C_2H_5.O.C_{10}H_{19}$ (*S. 466, Z. 10 v. u.*). *B.* Aus l-Menthol, 3 Mol.-Gew. C_2H_5J und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Silberoxyd beim Erwärmen (LANDER, *Soc.* **77**, 731). — Kp: 207,5—209,5°. $D^{20}{}_4$: 0,8537. $[\alpha]_D{}^{20}$: —98,32°.

Methylenglykoldimenthyläther, Dimentholformal $C_{21}H_{40}O_2 = CH_2(O.C_{10}H_{19})_2$. *B.* Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Menthol in Gegenwart von H_2SO_4 (BROCHET, *C. r.* **128**, 612). Aus Chloromethylmenthyläther (s. o.) und Menthol (WEDEKIND, *B.* **34**, 816). — Nadeln. Schmelzp.: 56,5° (B.); 57° (W.). Kp: 337°. Leicht löslich in heissem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D{}^{24}$: —77,94°. Ungiftig. Wird durch Erhitzen mit Wasser nicht gespalten. Physiologisches Verhalten: KOBERT, *B.* **34**, 817.

Menthol-β-Naphtoxymethyläther $C_{21}H_{28}O_2 = C_{10}H_{19}.O.CH_2.O.C_{10}H_7$. *B.* Aus Chloromethylmenthyläther (s. o.) und β-Naphtolnatrium in Xylol (W., *B.* **34**, 816). — Amorphe Masse (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt gegen 120°.

Menthylformiat $C_{11}H_{20}O_2 = HCO.O.C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Kochen von Menthol mit überschüssiger Ameisensäure (TSCHUGAEW, *B.* **31**, 364). Aus Menthol und Ameisensäure unter Zusatz geringer Mengen einer Mineralsäure (BERTRAM, D.R.P. 80711; *Frdl.* **IV**, 1306). Aus 1,1 Mol.-Gew. gemischtem Ameisensäure-Essigsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 166) und 1 Mol.-Gew. Menthol bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur (BÉHAL, *A. ch.* [7] **20**, 423). — Schmelzp.: 9°. Kp_{10-11}: 95° (BERTRAM). Kp: 219°. D^0: 0,9499. D^{15}: 0,9396. $[\alpha]_D$: —80° 17′ (BÉHAL). Kp_{15}: 98° (i. D.). $D^{20}{}_4$: 0,9359. $[\alpha]_D{}^{20}$: —79,52° (TSCH.).

* **Acetat** $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3.CO.O.C_{10}H_{19}$ (*S. 466*). *B.* Aus Menthol und Acetylchlorid (TSCH., *B.* **31**, 364). — Kp_{15}: 108° (TSCH.). Kp_{10-11}: 109° (BERTRAM, D.R.P. 80711; *Frdl.* **IV**, 1307). $D^{20}{}_4$: 0,9185. $[\alpha]_D{}^{20}$: —79,42° (TSCH.).

Propionat (vgl. Spl. Bd. I, S. 150) $C_{13}H_{24}O_2 = C_2H_5.CO.O.C_{10}H_{19}$. Flüssig. Kp_{15}: 118°. $D^{20}{}_4$: 0,9184. $[\alpha]_D{}^{20}$: —75,51° (TSCH., *B.* **31**, 364).

***n-Butyrat** (vgl. Spl. Bd. I, S. 151) $C_{14}H_{26}O_2 = C_3H_7.CO.O.C_{10}H_{19}$ (*S. 467*). Kp_{15}: 129°. $D^{20}{}_4$: 0,9114. $[\alpha]_D{}^{20}$: —69,52° (TSCH., *B.* **31**, 364).

n-Valerianat (vgl. Spl. Bd. I, S. 153) $C_{15}H_{28}O_2 = C_4H_9.CO.O.C_{10}H_{19}$. Flüssig. Kp_{15}: 141°. $D^{20}{}_4$: 0,9074. $[\alpha]_D{}^{20}$: —65,55° (TSCH., *B.* **31**, 364). Kp_{10-11}: 125—127° (BER., D.R.P. 80711; *Frdl.* **IV**, 1307).

n-Capronat (vgl. Spl. Bd. I, S. 155) $C_{16}H_{30}O_2 = C_5H_{11}.CO.O.C_{10}H_{19}$. Flüssig. Kp_{15}: 153°. D^{20}_4: 0,9033. $[\alpha]_D^{20}$: —62,07° (Tsch., *B.* **31**, 364).

n-Heptylat (vgl. Spl. Bd. I, S. 156) $C_{17}H_{32}O_2 = C_6H_{13}.CO.O.C_{10}H_{19}$. Flüssig. Kp_{15}: 165°. D^{20}_4: 0,9006. $[\alpha]_D^{20}$: —58,85° (Tsch., *B.* **31**, 364).

n-Caprylat (vgl. Spl. Bd. I, S. 157) $C_{18}H_{34}O_2 = C_7H_{15}.CO.O.C_{10}H_{19}$. Flüssig. Kp_{15}: 175°. D^{20}_4: 0,8977. $[\alpha]_D^{20}$: —55,25° (Tsch., *B.* **31**, 364).

Stearat (vgl. Spl. Bd. I, S. 159) $C_{28}H_{54}O_2 = C_{17}H_{35}.CO.O.C_{10}H_{19}$. Schmelzp.: 39° (Beckmann, *J. pr.* [2] **55**, 17).

β-Aminocrotonsäure-Menthylester $C_{14}H_{25}O_2N = NH_2.C(CH_3):CH.CO_2.C_{10}H_{19}$. *B.* Aus dem Acetessigsäurementhylester (s. u.) und NH_3 (Lapworth, Hann, *P. Ch. S.* Nr. 253). — Platten. Schmelzp.: 88—89°. $[\alpha]_D$: —105,2° in Benzol.

β-Anilinocrotonsäure-Menthylester $C_{20}H_{29}O_2N = C_6H_5.NH.C(CH_3):CH.CO_2.C_{10}H_{19}$. Rechtwinklige Platten. Schmelzp.: 85—86°. $[\alpha]_D$: —98,2° (L., H.).

Benzylaminocrotonsäure-Menthylester $C_{21}H_{31}O_2N = C_6H_5.CH_2.NH.C(CH_3):CH.CO_2.C_{10}H_{19}$. Nadeln. Schmelzp.: 85—86°. $[\alpha]_D$: —59,8° in Benzol (L., H.).

***Dimenthylcarbonat** $C_{21}H_{38}O_3 = CO(O.C_{10}H_{19})_2$ (*S. 467, Z. 2 v. o.*). *B.* Aus Mentholnatrium (S. 333) und $COCl_2$ in Toluol (v. Heyden Nachf., D.R.P. 58129; *Frdl.* **III**, 850). Durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Mentholnatrium (in Toluol gelöst) und Chlorkohlensäureäthylester (v. H., D.R.P. 99057; *C.* **1898** II, 1190). Bildet sich quantitativ aus Menthol bei Gegenwart von Pyridin in Chloroformlösung durch Zugabe von $COCl_2$ (Erdmann, *J. pr.* [2] **56**, 43). — Schmelzp.: 106° (v. H. Nachf.).

Mentholkohlensäurechlorid $C_{11}H_{19}O_2Cl = C_{10}H_{19}.O.CO.Cl$. *B.* Aus Menthol durch Einwirkung des Additionsproductes aus Antipyrin (Hptw. Bd. IV, S. 509) und $COCl_2$ (Bayer & Co., D.R.P. 117624; *C.* **1901** I, 428). — Schwach nach Menthol riechendes Oel Kp_{12}: 105—106°.

***Carbamidsäureester des Menthols, Mentholurethan** $C_{11}H_{21}O_2N = NH_2.CO.O.C_{10}H_{19}$ (*S. 467*). *B.* {....(Arth, ...}; vgl. v. Heyden Nachf., D.R.P. 58129; *Frdl.* **III**, 851).

***Carbanilsäureester, „Phenylmenthylurethan"** $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5.NH.CO.O.C_{10}H_{19}$ (*S. 467*). In Benzollösung linksdrehend, wenn aus natürlichem Menthol bereitet. Giebt beim Erhitzen mit Natriumäthylatlösung inactives Menthol (S. 336 sub b) (Beckmann, *J. pr.* [2] **55**, 29).

***Dithiokohlensäure-O-Menthylester, Menthylxanthogensäure** $C_{11}H_{20}OS_2 = C_{10}H_{19}.O.CS.SH$ (*S. 467*). *Darst.* Durch 20-stdg. Kochen einer Lösung von 16 g Natrium und 100 g Menthol in 60—70 g Toluol, Vermischen der vom Rest des Natriums abgegossenen Flüssigkeit mit 250 ccm absolutem Aether und Eintragen von etwas mehr als der theoretischen Menge CS_2 unter Kühlung (Tschugaew, *B.* **32**, 3333).

Menthylxanthogensäuremethylester $C_{12}H_{22}OS_2 = C_{10}H_{19}.O.CS.S.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von CH_3J auf Menthylxanthogennatriumlösung (vgl. oben) (Tsch., *B.* **32**, 3334). — Nädelchen. Schmelzp.: 39°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, sonst leicht löslich. Bei der trocknen Destillation entstehen als Hauptproducte Menthen (Spl. Bd. II, S. 10—11) und Methanthiol (Spl. Bd. I, S. 127).

Disulfid des Dithiokohlensäure-O-Menthylesters $C_{22}H_{38}O_2S_4 = (C_{10}H_{19}.O.CS.S—)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Jod auf Menthylxanthogennatriumlösung (vgl. oben) (Tsch., *B.* **32**, 3335). — Strohgelbe Krystalle, die bei der Destillation in Menthen (Spl. Bd. II, S. 10—11), Menthol, CS_2, COS und Schwefel zerfallen.

Brenztraubensäurementhylester $C_{13}H_{22}O_3 = CH_3.CO.CO_2.C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235) und Menthol durch Erhitzen (Cohen, Whiteley, *Soc.* **79**, 1309). — Flüssig. Kp_{22}: 136—140°. $D^{11,5}_4$: 0,9917. $[\alpha]_D^{11,5}$: —181,7°. Durch Reduction und darauf folgende Verseifung entsteht inactive Milchsäure (Spl. Bd. I, S. 221).

Acetessigsäurementhylester $C_{14}H_{24}O_3 = CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Menthol und Acetessigester (Cohn, *M.* **21**, 200; L., H., *P. Ch. S.* Nr. 253). — Monokline (?) Nadeln. Schmelzp.: 30—32°. Kp_{11}: 145°. D^{15}: 0,986. $[\alpha]_D$: —56,6° (C.); $[\alpha]_D$: —61° bis —62° in 2%iger Chloroformlösung; steigt langsam bis —68° (L., H.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform. Physiologisches und bacteriologisches Verhalten: Cohn, Tauss, *B.* **33**, 732. — Kupferverbindung. Prismen aus Alkohol mit Krystallalkohol. Wird an der Luft trübe. Schmelzp.: 117—118° (L., H.).

Semicarbazid-Derivat $C_{15}H_{27}O_3N_3 = NH_2.CO.N_2H_2.C(CH_3):CH.CO_2.C_{10}H_{19}$. Nadeln. Schmelzp.: 143—144°. $[\alpha]_D$: —56,1° in Benzol (L., H.).

Brenzweinsäuredimenthylester $C_{25}H_{44}O_4 = C_{10}H_{19}.O.CO.CH(CH_3).CH_2.O.CO.C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Mesaconsäuredimenthylester (S. 335) durch Reduction mittels des Aluminiumquecksilberpaares (Cohen, Whiteley, *Soc.* **79**, 1310). — Flüssig. $D^{11,8}_4$: 0,978. $[\alpha]_D^{11,8}$: —71,6°.

Mesaconsäuredimenthylester $C_{25}H_{42}O_4 = C_5H_4O_4(C_{10}H_{19})_2$. *B.* Aus Mesaconsäurechlorid (Hptw. Bd. I, S. 711) und Menthol durch Erhitzen auf 130° (C., WH., *Soc.* **79**, 1310). — Dicke Flüssigkeit. $D^{17,6}_4$: 0,9904. $[\alpha]_D^{17,6}$: —91,05°.

β-Cyan-β-oxybuttersäure-Menthylester $C_{15}H_{25}O_3N = CH_3.C(OH)(CN).CH_2.CO_2.C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Acetessigsäurementhylester (S. 334) und nascirender Blausäure in Aether (COHN, TAUSS, *B.* **33**, 733). — Nädelchen mit $^1/_2 H_2O$ (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 73—76°. Leicht löslich. — Natriumsalz. Krystallmasse. Schwer löslich in Benzol und Aether, leichter in Chloroform. Zerfliesst an der Luft.

Mentholglykuronsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 427) $C_{16}H_{28}O_7 + 1^1/_2 H_2O$. *V.* Im Harne von mit Menthol gefütterten Kaninchen (FROMM, CLEMENS, *H.* **34**, 385). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 87—88°. Liefert bei der Destillation mit 10°/₀iger Schwefelsäure Menthol. — Cadmiumsalz $(C_{16}H_{27}O_7)_2Cd + 3H_2O$. Weisse Nadeln.

***Menthylbenzoat** $C_{17}H_{24}O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{19}$ (*S. 467*). *Darst.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von Menthol und Benzoësäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 725) auf 160—170° (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 16). — Schmelzp.: 54,5°. $[\alpha]_D$: —90,72° in 20°/₀iger alkoholischer Lösung (B.). $[\alpha]_D$: —90,9°. Kp_{15}: 180° (TSCHUGAEW, *B.* **31**, 1778).

Phenylessigsäureester (vgl. Spl. Bd. II, S. 812) $C_{18}H_{26}O_2 = C_8H_7O_2.C_{10}H_{19}$. $[\alpha]_D$: —69,57°. D^{20}_4: 0,9874. Kp_{15}: 197° (TSCH., *B.* **31**, 1778). Flüssig. Kp_{39}: 216° (COHEN, BRIGGS, *P. Ch. S.* Nr. 254).

Toluylsäureester $C_{18}H_{26}O_2 = C_8H_7O_2.C_{10}H_{19}$. a) o-Toluylsäureester (vgl. Spl. Bd. II, S. 822). $[\alpha]_D$: —84,82°. D^{20}_4: 0,9972. Kp_{15}: 191° (TSCH., *B.* **31**, 1778).
b) m-Toluylsäureester (vgl. Spl. Bd. II, S. 825). $[\alpha]_D$: —87,94°. D^{20}_4: 0,9931. Kp_{15}: 197° (TSCH., *B.* **31**, 1778).
c) p-Toluylsäureester (vgl. Spl. Bd. II, S. 826). $[\alpha]_D$: —92,15°. Kp_{15}: 200° (TSCH.).

Hydrozimmtsäurementhylester (vgl. Spl. Bd. II, S. 833) $C_{19}H_{28}O_2 = C_9H_9O_2.C_{10}H_{19}$. $[\alpha]_D$: —56,21°. D^{20}_4: 0,9854. Kp_{15}: 203° (TSCH., *B.* **31**, 1778).

Phenyldibrompropionsäure-Menthylester, Dibromid des Zimmtsäurementhylesters $C_{19}H_{26}O_2Br_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2.C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Zimmtsäurementhylester (s. u.) und Brom in Chloroform (COHEN, WH., *Soc.* **79**, 1308). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 84°.

α-Methylhydrozimmtsäure-Menthylester $C_{20}H_{30}O_2 = C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CO_2.C_{10}H_{19}$. *B.* Aus α-Methylzimmtsäurementhylester (s. u.) durch Reduction mittels des Aluminiumquecksilberpaares (C., WH., *Soc.* **79**, 1311). Aus Methylhydrozimmtsäure-Chlorid und Menthol (C., WH.). — Krystalle. Schmelzp.: 37°.

Zimmtsäurementhylester $C_{19}H_{26}O_2 = C_6H_5.CH:CH.CO_2.C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Zimmtsäurechlorid (Hptw. Bd. II, S. 1407) und Menthol durch Erhitzen (C., WH., *Soc.* **79**, 1308). — Hellgelbe Flüssigkeit.

α-Methylzimmtsäure-Menthylester $C_{20}H_{28}O_2 = C_6H_5.CH:C(CH_3).CO_2.C_{10}H_{19}$. *B.* Aus dem Chlorid der α-Methylzimmtsäure (Spl. Bd. II, S. 858) und Menthol durch Erhitzen auf 120—130° (C., WH., *Soc.* **79**, 1311). — Tafeln aus Methylalkohol. Schmelzpunkt: 50°. Dreht in einem 30,48 mm langen Rohre bei 58° —20,44°.

Oxymethylenphenylessigsäure-Menthylester, Formylphenylessigsäure-Menthylester $C_{19}H_{26}O_3 = HO.CH:C(C_6H_5).CO_2.C_{10}H_{19}$ bezw. $CHO.CH(C_6H_5).CO_2.C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Phenylessigsäurementhylester (s. o) und Menthylformiat (S. 333) mittels Natriums in Aether (LAPWORTH, HANN, *P. Ch. S.* Nr. 253; C., B., *P. Ch. S.* Nr. 254). — Tetragonale Prismen oder Pyramiden. Schmelzp.: 82—83° (L., H.); 82—84° (C., B.). Wird durch Reiben leuchtend. $[\alpha]_D$: —74,6° in frisch bereiteter 2°/₀iger Chloroformlösung, fällt in einigen Tagen auf —71°; in absolutem Alkohol ist $[\alpha]_D$ —64,9° und bleibt fast constant (L., H.). Hydroxylamin liefert ein öliges Oxim. — Natriumverbindung. Platten. — Kupferverbindung. Prismen. Schmelzp.: 92—95° (Zersetzung).

Acetylderivat $C_{21}H_{28}O_4 = CH_3.CO.O.CH:C(C_6H_5).CO_2.C_{10}H_{19}$. Nadeln. Schmelzp.: 51—52° (L., H.).

Carbanilsäurederivat $C_{26}H_{31}O_4N = C_6H_5.NH.CO.O.CH:C(C_6H_5).CO_2.C_{10}H_{19}$. Nadeln. Schmelzp.: 235—237° (unter Zersetzung) (L., H.).

C-Benzoylacetessigsäure-Menthylester $C_{21}H_{28}O_4 = C_6H_5.CO.CH(CO.CH_3).CO_2.C_{10}H_{19}$. Oel. $[\alpha]_D$: —44,3° (L., H., *P. Ch. S.* Nr. 253). — Kupferverbindung. Nadeln. Schmelzp.: ca. 230°. Schwer löslich.

***4-Aminomenthol** $C_{10}H_{21}ON = (C_3H_7)(NH_2)C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH).CH_2}{CH_2\quad\quad CH_2}}{>}CH.CH_3$ (*S. 468*). Eine mit dem im Hptw. Bd. III, S. 468, Z. 1 v. o. aufgeführten 4-Aminomenthol möglicherweise identische Verbindung entsteht durch Reduction von 4(?)-Aminomenthon (S. 349) mit Natrium + Alkohol (KONOWALOW, ISCHEWSKI, *B.* **31**, 1480). — Glycerinähnliche Flüssigkeit. Kp_{20}: 147—150°. Kp_{760}: 254°. Ziemlich löslich in Wasser. $[\alpha]_D$: —6°. Riecht sperma-

artig. — $(C_{10}H_{21}ON)_2H_2SO_4$. Schmilzt bei 250° unter Braunfärbung. Schwer löslich in Wasser.

b) Inactives Menthol. *B.* Durch Erhitzen von „Phenylmenthylurethan" (S. 334) mit Natriumäthylatlösung auf 150° (Beckmann, *J. pr.* [2] **55**, 30). — Schmelzp.: 49—51°.

Ueber weitere Menthole siehe unten.

5) ***Tertiäres Menthol, 1-Methyl-4-Methoäthylcyclohexanol(4)*** $CH_3.CH<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>C(OH).C(CH_3)_2$ (*S. 468*). *B.* Aus tertiärem Menthyljodid (S. 333) durch Silberoxyd (Kondakow, Lutschinin, *J. pr.* [2] **60**, 259).

7) ***Tetrahydrocarveol, Carvomenthol, 1-Methyl-4-Methoäthylcyclohexanol(2)*** $CH_3.CH<{CH(OH).CH_2 \atop CH_2 \quad -CH_2}>CH.CH(CH_3)_2$ (*S. 468*). *Die Angaben der beiden Abschnitte im Hptw. Bd. III, S. 468, Z. 21—27 v. o. und Z. 28—32 v. o. sind zusammenzuziehen.*

Das Carvomenthol aus Links-Carvon ist linksdrehend, dasjenige aus Rechts-Carvon ist rechtsdrehend (Kondakow, Lutschinin, *J. pr.* [2] **60**, 271). Zur Darstellung vgl.: K., Gorbunow, *J. pr.* [2] **56**, 252). — Kp_{14}: 109—110°. $D^{23,5}_4$: 0,9128 (Marsh, Hartridge, *Soc.* **73**, 857; vgl. dazu Bredt, *A.* **318**, 388). Kp_{762}: 220—221°. D^{23}: 0,9010. D^{20}_4: 0,9080. n_D: 1,4690 (K., L.). Die Einwirkungsproducte der Halogenwasserstoffsäuren sind identisch mit den Additionsproducten derselben an Carvomenthen (K., L., *J. pr.* [2] **60**, 269).

Carvomenthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$ (wahrscheinlich tertiär). *B.* Aus i-Carvomenthol durch bei 0° gesättigte Salzsäure bei 160° oder aus Carvomenthen durch Anlagerung von HCl (K., L., *J. pr.* [2] **60**, 272, 275). — Farblose, wie Menthylchlorid (S. 333) riechende Flüssigkeit. D^{20}_4: 0,9450. Kp_{15}: 90—95°. Kp_9: 82—85°. n_D: 1,46534.

Carvomenthylchlorid aus Carvomenthol und PCl_5 (Kl., Kr., *B.* **32**, 2551) zeigte die Eigenschaften: Kp_{20}: 85°. D^{18}: 0,935. n_D: 1,46179.

Carvomenthylbromid $C_{10}H_{19}Br$ (wahrscheinlich tertiär). *B.* Aus Carvomenthol durch bei —10° gesättigte Bromwasserstoffsäure bei 150° oder aus Carvomenthen durch Anlagerung von HBr (K., L., *J. pr.* [2] **60**, 272, 276). — Flüssig. D^{21}_{21}: 1,1870. Kp_{10}: 95—99°. n_D^{21}: 1,49060.

Verbindung $C_{10}H_{22}O_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoff-Carvomenthen durch feuchtes Silberoxyd neben tertiärem Carvomenthol (vgl. S. 337) (K., L., *J. pr.* [2] **60**, 278). — Nadeln. Schmelzp.: 101—102°. Sehr wenig löslich in Wasser, Aether und Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig.

d-Carvomentholacetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}.O.CO.CH_3$. *B.* Aus d-Carvomenthol durch Acetanhydrid bei 150° (Kondakow, Lutschinin, *J. pr.* [2] **60**, 271). — D^{22}_4: 0,9280. Kp_{761}: 235—238°. Kp_{11}: 105—107°. n_D^4: 1,45039. $[\alpha]_D$: $+4°\,7'$.

9) ***Tetrahydroisocampher*** (*S. 468*). Constitution: $CH_3.CH<{CH(OH)-CH_2 \atop CH_2.CH(C_3H_7)}>CH_2$? (Rimini, *R. A. L.* [5] **9** I, 163). *B.* Aus dem Amin $C_{10}H_{21}N$, welches aus Isocampheroxim (vgl. S. 372) durch Reduction entsteht, durch Einwirkung von Natriumnitrit (Spica, *G.* **31** II, 287).

10) ***Isomenthol.*** *B.* Bei der Reduction von Menthon (S. 347—348) mit Natrium (neben natürlichem Menthol, S. 332) (Beckmann, *J. pr.* [2] **55**, 20, 28). — Schmelzp.: 78—81°. $[\alpha]_D$: +2,03° in 20%iger alkoholischer Lösung. Sehr leicht löslich. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Rechts-Menthon (S. 348).

11) ***Rechtsdrehendes Menthol.*** *B.* Aus dem Keton $C_{10}H_{18}O$ des ätherischen Oels der Buccoblätter (Spl. zu Bd. III, S. 545) durch Natrium in siedendem Holzgeist; nebenher entsteht ein Pinakon (Kondakow, Bachtschiew, *J. pr.* [2] **63**, 56). — Blätter von Mentholgeruch. D^{32}_{32}: 0,9006. Schmelzp.: 38,5—39°. n_D^{32}: 1,45869. $[\alpha]_D$: $+32°\,37'$ (0,7078 g in 10,358 g Alkohol). In allen organischen Mitteln löslich. Giebt mit P_2O_5 ein linksdrehendes Menthen. — Das Benzoat hat den Schmelzp.: 82°.

12) ***Inactives Menthol.*** *B.* Aus Diosphenol durch Natrium und siedenden Alkohol (Kondakow, Bachtschiew, *J. pr.* [2] **63**, 61). — Dickliches, nach Menthol riechendes Oel. D^{20}_{20}: 0,9052. Kp_{12}: 98—100°. Kp_{763}: 215—216°. n_D: 1,464456. Erstarrt bei —10° glasig. Sehr wenig löslich in Wasser. Addirt kein Brom. Entfärbt Permanganat nicht.

Inactives Menthyljodid $C_{10}H_{19}J$. *B.* Aus inactivem Menthol durch HJ (K., B., *J. pr.* [2] **63**, 63). — Flüssig. Kp_{17}: 126,5°. $D^{26,2}_{26,2}$: 1,3470. n_D: 1,519163.

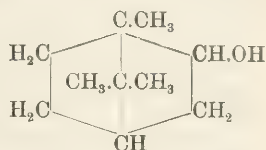
13) ***Tertiäres Carvomenthol, 1-Methyl-4-Methoäthylcyclohexanol(1)*** $(CH_3)(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>CH.CH(CH_3)_2$. Vgl. Baeyer, *B.* **26**, 2270, 2560; Kondakow, Lutschinin, *J. pr.* [2] **60**, 278.

B. *Campherarten $C_nH_{2n-2}O$ (*S. 468–485*).

I. *Campherarten $C_{10}H_{18}O$ (*S. 468–485*).

1) ****Aurantiol*** (*S. 468*). Ist als Gemisch von d- und l-Linalool (S. 342, 346) erkannt (Tiemann, *B.* **31**, 834).

2) ****Rechts-Borneol, 1,7,7-Trimethyl-Bicyclo*[1,2,2]-*heptanol(2)***:



(*S. 468–471*). *V.* Im spanischen Lavendelöl (Charabot, *Bl.* [3] **17**, 380). — *Darst.* Aus Pinen (Hptw. Bd. III, S. 516) durch Trichloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 168) (Reychler; vgl. Wagner, Ertschikowsky, *B.* **32**, 2306 Anm.). — Dichte der Lösungen in Toluol: Haller, Muller, *C. r.* **130**, 122. $[\alpha]_D$: $+35,22^0$ in Aethylenchlorid (p = 23,728). Optisches Brechungsvermögen, magnetische Rotation: Perkin, *Soc.* **81**, 309, 317. Borneol liefert, in feuchtem Zustande mit HJ bei 50^0 gesättigt, ein Gemisch von Bornyljodid (inactives Pinenhydrojodid, vgl. Spl. zu Bd. III, S. 521) und einem Jodid, welches von alkoholischem Kali leicht unter Bildung eines übelriechenden Kohlenwasserstoffes ($C_{10}H_{16}$ oder $C_{10}H_{18}$) zersetzt wird. Aus Borneol entsteht sowohl durch Erhitzen mit Salzsäure, wie durch Einwirkung von PCl_5 ein Gemenge von Isobornylchlorid (Spl. zu Bd. III, S. 534) und Bornylchlorid (Pinenchlorhydrat, s. Hptw. Bd. III, S. 520 u. Spl. dazu) (W., Brickner, *B.* **32**, 2307). Beim Erhitzen mit Oxalsäure entstehen Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ (s. Camphene, Spl. zu Bd. III, S. 533—536) (Zelinsky, Zelikow, *B.* **34**, 3253). Borneolnatrium liefert mit Benzaldehyd in Petroleumäther den Rechts-Benzalcampher (Hptw. Bd. III, S. 514) (H., *C. r.* **130**, 688).

S. 469, Z. 10 v. o. statt: „687" lies: „647".

Kobalticyanwasserstoffsaures (vgl. Spl. Bd. I, S. 798) Borneol $2C_{10}H_{18}O + H_3Co(CN)_6$ (Baeyer, Villiger, *B.* **34**, 2691).

*Verbindung mit Bromal (vgl. Hptw. Bd. I, S. 935), Bromalcampholat $C_{12}H_{19}O_2Br_3 = CBr_3.CH(OH).O.C_{10}H_{17}$ (*S. 469, Z. 11 v. u.*). Schmelzp.: 109^0. D: 1,868 (Minguin, de Bollemont, *C. r.* **132**, 1574).

***Methylenäther des Borneols, Diborneolformal** $C_{21}H_{36}O_2 = CH_2(O.C_{10}H_{17})_2$ (*S. 470*). *B.* Aus Borneol und Formaldehyd bei Gegenwart von H_2SO_4 (Brochet, *C. r.* **128**, 612). — Borneolartig riechende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 166^0. Kp: $344—345^0$. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Gegen Wasser beständig.

***Borneoläther** $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{17})_2O$ (*S. 470*). *V.* {....(Bruylants, *B.* **11**, 456;} vgl. dagegen: Brühl, *B.* **24**, 3329).

***Bornylchlorid** $C_{10}H_{17}Cl$ (*S. 470*) — aus Borneol durch HCl oder durch PCl_5 gewonnen — ist ein Gemenge von Isobornylchlorid (Spl. zu Bd. III, S. 534) mit geringen Mengen eigentlichen Bornylchlorids (Pinenhydrochlorid, s. Hptw. Bd. III, S. 520 u. Spl. dazu) (Wagner, Brickner, *B.* **32**, 2307).

Bornyljodide $C_{10}H_{17}J$ *s. Spl. zu Bd. III, S. 521.*

***Bornylformiat** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}O.COH$ (*S. 470*). *B.* Aus Borneol und Ameisensäure (Spl. Bd. I, S. 140) unter Zusatz geringer Mengen einer Mineralsäure (Bertram, D.R.P. 80711; *Frdl.* **IV**, 1306). Aus 1,1 Mol.-Gew. Ameisensäure-Essigsäure-Anhydrid (Spl. Bd. I, S. 166) und 1 Mol.-Gew. Rechts-Borneol bei einer 50^0 nicht übersteigenden Temperatur (Béhal, *A. ch.* [7] **20**, 421). — Kp_{21}: $106—108^0$ (Bé.). Kp_{10-11}: 90^0 (B.). D^0: 1,027. D^{22}: 1,009. $[\alpha]_D$: $+48^0 45'$.

***Acetat** $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}O.CO.CH_3$ (*S. 470*). *B. Entsteht nicht aus dem entsprechenden Chlorid (Pinenchlorhydrat) durch Silberacetat und Eisessig;* aus dem Bornyljodid (Spl. zu Bd. III, S. 521) entsteht es in geringer Menge neben Isobornylacetat (S. 340), Camphen (Hptw. Bd. III, S. 533), Dipenten (Hptw. Bd. III, S. 526) und Terpineolacetat (vgl. S. 351) (Wagner, Brickner, *B.* **32**, 2310). — Schmelzp.: 29^0. Kp_{10-11}: 96^0 (Bertram, D.R.P. 80711; *Frdl.* **IV**, 1307).

S. 470, Z. 19 v. u. statt: „B. ***26*** *[2]" lies: „B.* ***26*** *Ref."*

Propionat (vgl. Spl. Bd. I, S. 150) $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}O.CO.C_2H_5$. Kp_{10-11}: 109^0 bis 110^0 (B., D.R.P. 80711; *Frdl.* **IV**, 1307).

Butyrat (vgl. Spl. Bd. I, S. 151) $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}O.CO.C_3H_7$. Kp_{10-11}: $120—121^0$ (B., D.R.P. 80711; *Frdl.* **IV**, 1307).

*Carbonat $C_{21}H_{34}O_3 = CO(O.C_{10}H_{17})_2$ (*S. 470—471*). *B.* Aus Borneol-Natrium und $COCl_2$ in Toluol (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 58129; *Frdl.* **III**, 850). — Schmelzp.: 216°.

*Carbamidsäureester, „Campholurethan" $C_{11}H_{19}O_2N = NH_2.CO_2.C_{10}H_{17}$ (*S. 471*). Schmelzp.: 112° (v. H. Nachf., D.R.P. 58129; *Frdl.* **III**, 851).

Brenztraubensäureester (vgl. Spl. Bd. I, S. 235) $C_{13}H_{20}O_3 = CH_3.CO.CO_2.C_{10}H_{17}$. Kp_{15}: 149—150° (KIPPING, *P. Ch. S.* Nr. 230). Bei folgeweiser Reduction und Verseifung entsteht inactive Milchsäure (Spl. Bd. I, S. 221). — Das Oxim schmilzt bei ca. 90°.

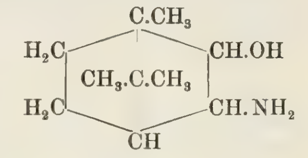
Lävulinsäureester (vgl. Spl. Bd. I, S. 241) $C_{15}H_{24}O_3 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2.C_{10}H_{17}$. Kp_{20-25}: 170—171° (K., *P. Ch. S.* Nr. 230).

***Neutrales Succinat** $C_{24}H_{38}O_4 = C_4H_4O_4(C_{10}H_{17})_2$ (*S. 471*). Dichte der Lösungen in Toluol: HALLER, MULLER, *C. r.* **130**, 222.

Borneolglykuronsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 427) $C_{16}H_{26}O_7 + H_2O$. *V.* Im Harne von mit Borneol gefütterten Hunden (BONANNI, *B. Ph. P.* **1**, 304). — Nädelchen. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure schmilzt bei 174—175°. Wird über H_2SO_4 wasserfrei (FROMM, CLEMENS, *H.* **34**, 391). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch basisches Bleiacetat gefällt. Giebt mit 5%iger Schwefelsäure Borneol. — $Zn(C_{16}H_{25}O_7)_2 + 2H_2O$.

Benzoylameisensäureester des Borneols (vgl. Spl. Bd. II, S. 940) $C_{18}H_{22}O_3 = C_6H_5.CO.CO_2.C_{10}H_{17}$. Krystalle. Schmelzp.: ca. 78° (KIPPING, *P. Ch. S.* Nr. 230). Bei folgeweiser Reduction und Verseifung entsteht racemische Mandelsäure (Spl. Bd. II, S. 922).

Aminoborneol $C_{10}H_{19}ON$ =



a) α-Verbindung. *B.* Durch Reduction von α-Aminocampher (S. 359) mit Natrium + siedendem Alkohol (DUDEN, MACINTYRE, *B.* **31**, 1902). — Blättchen aus Ligroïn. Dicke, wasserhaltige Platten aus feuchtem Aether, die bei ca. 90° wasserfrei werden, bei 187° schmelzen und bei 264° (754 mm) sieden. Leicht sublimirbar. Riecht eigenthümlich durchdringend. Löslich in ca. 100 Thln. Wasser von Zimmertemperatur, sonst leicht löslich. $[\alpha]_D^{18}$: − 8° 44′ (2,4706 g in 15,0937 g Holzgeist) (D., M., *A.* **313**, 66). Die Wasserabspaltung durch H_2SO_4, P_2O_5, $ZnCl_2$ u. s. w. liefert kein oder wenig Camphenamin. PCl_5 bildet Monochlorcamphanamin. — Chlorhydrat. Leicht lösliche Krystallmasse. Zersetzt sich bei 285°. — Platinsalz $(C_{10}H_{19}ON)_2.H_2PtCl_6$. Gelbliche Blättchen. Zersetzt sich bei 272°. — Pikrolonat. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 272° (unter Zersetzung).

Harnstoff aus α-Aminoborneol $C_{11}H_{20}O_2N_2 = C_{10}H_{16}(OH).NH.CO.NH_2$. *B.* Durch Zufügen von KCNO zur Lösung des salzsauren Aminoborneols (s. o.) (D., M., *B.* **31**, 1904). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 177°.

b) β-Verbindung (stereoisomer mit der α-Verbindung). *B.* Aus α-Aminocampher (S. 359) durch Natrium in feuchtem Aether; Ausbeute 80% (D., M., *A.* **313**, 66). — Krystalle aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 166°. Kp_{751}: 262—263°. $[\alpha]_D^{18}$: −62° 28′ (5,0095 g in 19,1910 g Holzgeist). Verhält sich chemisch wie die α-Verbindung (s. o.). — Goldsalz. Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 227°. — Platinsalz. Blättchen. Zersetzt sich bei 293°. — Die Monoacetylverbindung schmilzt bei 130°, der Harnstoff aus β-Aminoborneol bei 211° (D., M., *A.* **313**, 67).

Monomethylaminoborneol $C_{11}H_{21}ON = C_{10}H_{16}(OH).NH(CH_3)$. *B.* Durch Reduction von Monomethylaminocampher (S. 360) mit Natrium und absolutem Alkohol (D., PRITZKOW, *B.* **32**, 1542). Aus α-Aminoborneol (s. o.) durch Methylirung (D., P.). — Dickes, bei längerem Stehen krystallinisch erstarrendes Oel. Kp_{744}: 257—258°.

Dimethylaminoborneol $C_{12}H_{23}ON = C_{10}H_{16}(OH).N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduction von Dimethylaminocampher (S. 360) (D., P., *B.* **32**, 1543). — Prismen. Schmelzp.: ca. 80°. Kp_{755}: 259—261°.

Methylcamphanmorpholin $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.N(CH_3).CH_2\\ CH.O\text{———}CH_2\end{matrix}$ s. *S. 361.*

3) ***Links-Borneol*** (*S. 471—472*). *V.* Im Oel von Asarum canadense (POWER, LEES, *Soc.* **81**, 63). — $[\alpha]_D$: — 39,0° (TSCHUGAEW, *B.* **31**, 1775). Kryoskopisches Verhalten: BILTZ *Ph. Ch.* **27**, 541.

Verbindung mit Chloral (vgl. Spl. Bd. I, S. 473), Chloralcampholat $C_{12}H_{19}O_2Cl_3 = CCl_3.CH(OH).O.C_{10}H_{17}$. Schmelzp.: 48°. D: 1,276 (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574).

Verbindung mit Bromal (vgl. Hptw. Bd. I, S. 935), Bromalcampholat $C_{12}H_{19}O_2Br_3 = CBr_3.CH(OH).C_{10}H_{17}$. Schmelzp.: 109°. D: 1,870 (M., DE B.).

l-bornylschwefelsaures Kalium $C_{10}H_{17}O_4S.K = KO.SO_2.O.C_{10}H_{17}$. *B.* Entsteht neben anderen Producten aus Links-Terebenten (Hptw. Bd III, S. 517) durch Behandlung

mit conc. Schwefelsäure und darauffolgende Einwirkung von alkoholischer Kalilauge bei 150° (BOUCHARDAT, LAFONT, *C. r.* **125**, 111). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser und 50%igem Alkohol. $[\alpha]_D$ in 50%igem Alkohol: — 25°.

l-Bornylformiat $C_{11}H_{18}O_2 = HCO.O.C_{10}H_{17}$. Kp_{21}: 106—108°. D^0: 1,026. D^{22}: 1,009. $[\alpha]_D$: — 48° 56′ (BÉHAL, *A. ch.* [7] **20**, 422). D^{20}_4: 1,0058. $[\alpha]_D$: — 40,46° (TSCHUGAEW, *B.* **31**, 1775). Kp: 215°. $[\alpha]_D$: — 49° (1,1375 g gelöst in 25 ccm Alkohol) (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **134**, 609).

***Acetat** $C_{12}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$ (*S. 472*). *B.* Aus l-Borneol durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (TSCH., *B.* **31**, 1775). — Kp_{15}: 107°. $[\alpha]_D$: — 44,40°. D^{20}_4: 0,9855 (TSCH.). Kp: 223°. $[\alpha]_D$: — 45,5° (1,2250 g gelöst in 25 ccm Alkohol) (M., DE B., *C. r.* **134**, 609).

Monochloracetat (vgl. Spl. Bd. I, S. 167) $C_{12}H_{19}O_2Cl = C_2H_2ClO_2(C_{10}H_{17})$. Kp: 263°. $[\alpha]_D$: — 39,6° (1,4406 g in 25 ccm Alkohol) (M., DE B., *C. r.* **134**, 609).

Dichloracetat (vgl. Spl. Bd. I, S. 168) $C_{12}H_{18}O_2Cl_2 = C_2HCl_2O_2(C_{10}H_{17})$. Kp: 269° bis 270°. $[\alpha]_D$: — 29,6° (1,6562 g in 25 ccm Alkohol) (M., DE B., *C. r.* **134**, 609).

Trichloracetat (vgl. Spl. Bd. I, S. 168) $C_{12}H_{17}O_2Cl_3 = C_2Cl_3O_2(C_{10}H_{17})$. Kp: 276° bis 277°. $[\alpha]_D$: — 25,7° (1,8718 g in 25 ccm Alkohol) (M., DE B., *C. r.* **134**, 609).

Monobromacetat (vgl. Spl. Bd. I, S. 172) $C_{12}H_{19}O_2Br = C_2H_2BrO_2(C_{10}H_{17})$. Kp: 265°. $[\alpha]_D$: — 30,5° (1,7187 g in 25 ccm Alkohol) (M., DE B., *C. r.* **134**, 609).

Tribromacetat (vgl. Spl. Bd. I, S. 172) $C_{12}H_{17}O_2Br_3 = C_2Br_3O_2(C_{10}H_{17})$. Schmelzpunkt: 61°. $[\alpha]_D$: — 19,03° (2,7062 g in 25 ccm Alkohol) (M., DE B., *C. r.* **134**, 609).

Propionat (vgl. Spl. Bd. I, S. 150) $C_{13}H_{22}O_2 = C_3H_5O_2.C_{10}H_{17}$. Kp_{15}: 118°. $[\alpha]_D$: — 42,06°. D^{20}_4: 0,9717 (TSCH., *B.* **31**, 1775). Kp: 235°. $[\alpha]_D$: — 42,8° (1,3125 g in 25 ccm Alkohol) (M., DE B., *C. r.* **134**, 609).

α-Monobrompropionat (vgl. Spl. Bd. I, S. 173) $C_{13}H_{21}O_2Br = C_3H_4BrO_2(C_{10}H_{17})$. Kp: 271—273°. $[\alpha]_D$: — 26,8° (1,8062 g in 25 ccm Alkohol) (M., DE B., *C. r.* **134**, 609).

αα-Dibrompropionat (vgl. Spl. Bd. I, S. 174) $C_{13}H_{20}O_2Br_2 = C_3H_3Br_2O_2(C_{10}H_{17})$. Kp_{20}: 190°. $[\alpha]_D$: — 20,2° (2,3 g in 25 ccm Alkohol) (M., DE B., *C. r.* **134**, 609).

Butyrat (vgl. Spl. Bd. I, S. 151) $C_{14}H_{24}O_2 = C_4H_7O_2.C_{10}H_{17}$. Kp_{15}: 128°. $[\alpha]_D$: — 39,15°. D^{20}_4: 0,9611 (TSCH., *B.* **31**, 1775). Kp: 246—247°. $[\alpha]_D$: — 40,01° (1,4 g in 25 ccm Alkohol) (M., DE B., *C. r.* **134**, 609).

α-Monobrombutyrat (vgl. Spl. Bd. I, S. 174) $C_{14}H_{23}O_2Br = C_4H_6BrO_2(C_{10}H_{17})$. Kp_{19}: 168°. $[\alpha]_D$: — 26,4° (1,8938 g in 25 ccm Alkohol) (M., DE B., *C. r.* **134**, 609).

Isobutyrat (vgl. Spl. Bd. I, S. 152) $C_{14}H_{24}O_2 = C_4H_7O_2(C_{10}H_{17})$. Kp: 242—244°. $[\alpha]_D$: — 40,01° (1,4 g in 25 ccm Alkohol) (M., DE B., *C. r.* **134**, 609).

α-Monobromisobutyrat (vgl. Spl. Bd. I, S. 175) $C_{14}H_{23}O_2Br = C_4H_6BrO_2(C_{10}H_{17})$. Kp_{19}: 150°. $[\alpha]_D$: — 27,5° (1,8937 g in 25 ccm Alkohol) (M., DE B., *C. r.* **134**, 609).

n-Valerianat (vgl. Spl. Bd. I, S. 153) $C_{15}H_{26}O_2 = C_5H_9O_2.C_{10}H_{17}$. Kp_{15}: 139°. $[\alpha]_D$: — 37,08°. D^{20}_4: 0,9533 (TSCH., *B.* **31**, 1775). $[\alpha]_D$: — 37,4° (1,4875 g in 25 ccm Alkohol) (M., DE B., *C. r.* **134**, 609).

n-Caprylat (vgl. Spl. Bd. I, S. 157) $C_{18}H_{32}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_{10}H_{17}$. $[\alpha]_D$: — 31,45°. D^{20}_4: 0,9343. Kp_{15}: 175° (TSCH., *B.* **31**, 1775).

Laurinat (vgl. Spl. Bd. I, S. 158) $C_{22}H_{40}O_2 = C_{12}H_{23}O_2(C_{10}H_{17})$. Kp_{40}: 250°. $[\alpha]_D$: — 27,7° (2,1 g in 25 ccm Alkohol) (M., DE B., *C. r.* **134**, 609).

***Carbonat** $C_{21}H_{34}O_3 = CO(O.C_{10}H_{17})_2$ (*S. 472*). *B.* Aus l-Borneolnatrium und $COCl_2$ in Toluol (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 58129; *Frdl.* **III**, 850). — Schmelzp.: 225—230°.

***Carbamidsäureester**, „1-Campholurethan" $C_{11}H_{19}O_2N = NH_2.CO.O.C_{10}H_{17}$ (*S. 472*). Schmelzp.: 129° (v. H. N., D.R.P. 58129; *Frdl.* **III**, 851).

***Neutrales Succinat** $C_{24}H_{38}O_4 = C_4H_4O_4(C_{10}H_{17})_2$ (*S. 472*). Schmelzp.: 83°. D: 1,121 (M., DE B., *C. r.* **132**, 1574).

4) ****Inactives Borneol*** (*S. 472—473*). Verbindung mit Chloral, racemisches Chloralcampholat $C_{12}H_{19}O_2Cl_3 = CCl_3.CH(OH).O.C_{10}H_{17}$. Krystallform verschieden von derjenigen der activen Verbindungen (vgl. S. 338). Schmelzp.: 48°. D: 1,254 (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574).

Racemisches Bromalcampholat $C_{12}H_{19}O_2Br_3 = CBr_3.CH(OH).O.C_{10}H_{17}$. Krystallform verschieden von derjenigen der activen Verbindungen (S. 337, 338). Schmelzp.: 82°. D: 1,727 (M., DE B., *C. r.* **132**, 1574).

Neutrales Succinat $C_{24}H_{38}O_4 = C_4H_4O_4(C_{10}H_{17})_2$. Krystallform verschieden von derjenigen der activen Verbindungen (s. S. 338 u. oben). Schmelzp.: 82°. D: 1,107 (MINGUIN DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574).

6) ****Isoborneol*** (*S. 473*). Ist nicht raumisomer, sondern structurisomer mit Borneol (S. 337, 338) und höchstwahrscheinlich ein tertiärer Alkohol (SEMMLER, *B.* **33**, 774). {*B.* Das

Acetat entsteht .... (B., W.}; vgl. auch D.R.P. 67255; *Frdl.* **III**, 892). Das aus Camphen gewonnene Isoborneol von Bertram und Walbaum ist ein Gemenge von Rechts- und Links-Isoborneol (s. u.) zu fast gleichen Theilen (Beckmann, *J. pr.* [2] **55**, 40). Isoborneol findet sich unter den Producten der Einwirkung nitroser Dämpfe auf Camphen (Blaise, Blanc, *Bl.* [3] **23**, 174). Seine Ester entstehen aus gewöhnlichem Camphen durch Einwirkung von organischen Säuren in Gegenwart von $ZnCl_2$ (Kondakow, *J. pr.* [2] **65**, 223). — Zeigt, aus seinen Estern durch Kali regenerirt, den Schmelzp.: 212° (im zugeschmolzenen Röhrchen) (K.). Kryoskopisches Verhalten: Biltz, *Ph. Ch.* **27**, 545. Beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 220° entstehen Isodihydrocamphen und Camphen (Semmler, *B.* **33**, 776). Giebt durch Einwirkung von Haloïdanhydriden oder von Phosphorhalogenverbindungen Camphenhydrohalogenide (Isobornylhalogene, s. Hptw. Bd. III, S. 534 u. Spl. dazu) (vgl. Wagner, Brickner, *B.* **32**, 2325).

Links-Isoborneol (durch Reduction von d-Campher, S. 354). $[\alpha]_D$: —19° (in Toluol), —33° (in Alkohol). Giebt durch Oxydation d-Campher (B., *J. pr.* [2] **55**, 34).

Rechts-Isoborneol (durch Reduction von l-Campher, S. 371). $[\alpha]_D$: +19° (in Toluol), +33° (in Alkohol). Giebt durch Oxydation l-Campher (B., *J. pr.* [2] **55**, 34).

***Aethyläther** $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}.O.C_2H_5$ (*S. 473*). *B.* Man erwärmt Camphen mit conc. Schwefelsäure und Alkohol mehrere Stunden am Rückflusskühler (Semmler, *B.* **33**, 3429). — Kp: ca. 200°. D: 0,895. n_D: 1,4589.

***Formiat** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}.O.COH$ (*S. 473*). *B.* Aus Isoborneol und Ameisensäure unter Zusatz einer geringen Menge einer Mineralsäure (Bertram, D.R.P. 80711; *Frdl.* **IV**, 1306). Aus käuflichem Camphen und Ameisensäure durch $ZnCl_2$ (Kondakow, *J. pr.* [2] **65**, 224). — Farblose Flüssigkeit von ätherischem, baldrianähnlichem Geruch. D^{20}_4: 1,010. Kp_{19}: 106° (K.). Kp_{14}: 100° (B.). n_D^{20}: 1,47164. Optisch inactiv.

***Acetat** $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}.O.CO.CH_3$ (*S. 473*). *B.* Aus Pinen-Chlorhydrat (bezw. Jodhydrat), Silberacetat und Eisessig (Wagner, Brickner, *B.* **32**, 2309). Analog dem Formiat (s. o.) (K., *J. pr.* [2] **65**, 225). — Nach Baldrian riechende Flüssigkeit. D^{20}_4: 0,841. Kp_{12}: 102°. n_D^{20}: 1,46494 (K.). Kp_{15}: 106—107° (Bertram, D.R.P. 80711; *Frdl.* **IV**, 1307).

Isobutyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}.O.CO.CH(CH_3)_2$. Dickes Oel von Baldriangeruch. D^{20}_4: 0,9611. Kp_{19}: 132—133°. n_D^{20}: 1,46276 (K., *J. pr.* [2] **65**, 226).

Isovalerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}.O.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. Dickes Oel von Baldriangeruch. D^{20}_4: 0,9506. Kp_{13}: 132—133°. n_D: 1,46038. $[\alpha]_D^{20}$: +47′ (K., *J. pr.* [2] **65**, 226).

7) ***Cineol, Eucalyptol*** $\underset{\text{———————O———————}}{(CH_3)_2C.CH<{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}>C.CH_3}$ (*S. 474*). *V.* Im Oel der Blätter von Eucalyptus toxophleba (Australien) zu etwa 15% (Parry, *C.* **1898** II, 1139). Im Basilicumöl (Bertram, Walbaum, *Ar.* **235**, 178). Im Cardamomenöl (Schimmel & Co., Bericht April **1897**, S. 48). — *Darst.* Beim Vermischen der Eucalyptol enthaltenden Oele mit Phosphorsäure (D: 1,8) bildet sich schwer lösliches Phosphat (s. u.), welches durch heisses Wasser zerlegt wird (Scammell, D.R.P. 80118; *Frdl.* **IV**, 1308). — Verwendung zur Reindarstellung complexer Säuren: Baeyer, Villiger, *B.* **35**, 1206. — Phosphorsaures Cineol. *B.* Beim Verreiben von Cineol und krystallisirter Phosphorsäure (B., V., *B.* **34**, 2689). Weisses Pulver. — Oxalsaures Cineol $C_{22}H_{38}O_6 = 2C_{10}H_{18}O + C_2H_2O_4$. *B.* Durch Lösen von wasserfreier Oxalsäure in Cineol bei ca. 50° (B., V., *B.* **35**, 1212). Opalisirende, aus salmiakähnlichen Krystallen bestehende Masse. Zersetzt sich bei ca. 50°, sowie im Vacuum über Schwefelsäure in die Componenten. — Ferrocyanwasserstoffsaures Cineol $2C_{10}H_{18}O + H_4Fe(CN)_6 + {}^1/_2H_2O$. Weisses Pulver (B., V., *B.* **34**, 2690). — Ferricyanwasserstoffsaures Cineol $2C_{10}H_{18}O + H_3Fe(CN)_6 + 3H_2O$. Gelbe Prismen (B., V.). Geht beim Verreiben mit einer Lösung von Cineol in Aceton in die Verbindung $2C_{10}H_{18}O + C_3H_6O + H_3Fe(CN)_6 + 3H_2O$ über.

Verbindungen von Cineol mit α- und β-Naphtol s. Henning, D.R.P. 100551; *C.* **1899** I, 764.

Verbindung von Cineol mit Resorcin $C_{26}H_{42}O_4 = C_6H_6O_2 + 2C_{10}H_{18}O$. *B.* Durch Lösen von 1 Thl. Resorcin in 10 Thln. heissem Cineol (B., V., *B.* **35**, 1209) — Rhombische Blätter. Schmelzp. (unscharf): 80—85°. Leicht löslich, ausser in Wasser. Verliert im Vacuum langsam alles Cineol.

Verbindung von Cineol mit Pyrogallol $C_{16}H_{24}O_4 = C_6H_6O_3 + C_{10}H_{18}O$. Flächenreiche Prismen ohne scharfen Schmelzpunkt. Leicht löslich in Aether und Alkohol. Wird von Benzol und Chloroform zerlegt (B., V., *B.* **35**, 1210).

Verbindung mit Jodol $C_4J_4NH.C_{10}H_{18}O$. (Zum Nachweis des Cineols geeignet). *B.* Durch Eintragen von Jodol in erwärmtes Cineol und Erkaltenlassen (Bertram, Walbaum, *Ar.* **235**, 178). — Gelblichgrüne Krystalle. Schmelzp.: 112° (Zersetzung).

8) ****d-Citronellal*** (*S.* 474—475). Constitution: $(CH_3)(CH_2:)C.(CH_2)_3.CH(CH_3).CH_2.CHO$ [***2,6-Dimethylokten(1)-al(8)***] (Barbier, Leser, *C. r.* **124**, 1308; Harries, Röder, *B.* **32**, 3363; H., Schauwecker, *B.* **34**, 2981). — *V.* Im Citronenöl (0,4%); im Lemongrasöl theils nicht, theils in geringer Menge (Tiemann, *B.* **32**, 812, 834; vgl. Stiehl, *J. pr.* [2] **58**, 62). — *B.* Durch Oxydation von d-Citronellol (S. 331) mit Chromsäuremischung (T., R. Schmidt, *B.* **30**, 34). Durch Destillation eines Gemenges von citronellsaurem Calcium mit Calciumformiat (T., *B.* **31**, 2902). — Isolirung aus Eucalyptusöl: man zerlegt das aus dem Oele von Eucalyptus maculata var. citriodora mit 1,5-naphtylaminsulfonsaurem Baryum gewonnene Condensationsproduct (eine grünlich gefärbte Krystallmasse) (v. Heyden Nachf., D.R.P. 124229; *C.* **1901** II, 903). Trennung des Citronellals von Citral (S. 377—378) und Methylheptenon: T., *B.* **32**, 812. — Kp_{14}: 89—91°. Kp: 203—204° (uncorr.). $D^{17,5}$: 0,8554. n_D: 1,4461 (T., *B.* **32**, 812). Verwandelt sich beim Stehen allmählich in Isopulegol (S. 350) (Labbé, *Bl.* [3] **21**, 1023). Reagirt heftig mit SO_2 (T., *B.* **31**, 3305). Giebt beim Schütteln mit 5%iger Schwefelsäure Isopulegol, Menthoglykol (s. u.) und ein Condensationsproduct $C_{20}H_{34}O$ (s. u.) (B., L., *C. r.* **124**, 1308). Citronellal lässt sich in geringsten Mengen durch das Semicarbazon nachweisen (T., R. Schm., *B.* **30**, 34).

Verbindungen von Citronellal mit 1 Mol.-Gew. $NaHSO_3$, $C_{10}H_{19}O_4SNa$. a) Normale Verbindung $C_9H_{17}.CH(OH).SO_3.Na$. *B.* Citronellal wird mit einer SO_2-freien Natriumdisulfitlösung unter Zusatz von Eis geschüttelt (T., *B.* **31**, 3306). — Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser (Flatau, Labbé, *Bl.* [3] **19**, 1012). Die Lösung scheidet beim Erhitzen einen Theil des Citronellals wieder ab. Wird durch Sodalösung oder Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ gespalten. Reagirt mit Phenylhydrazin und Semicarbazid unter Bildung der entsprechenden Citronellalderivate (T.).

b) Hydrocitronellalsulfonsaures Natrium $C_9H_{18}(SO_3.Na).COH$. *B.* Die Verbindung mit 2 Mol.-Gew. $NaHSO_3$ (s. u.) wird mit verdünnter Natronlauge erwärmt und CO_2 eingeleitet, die Lösung eingedampft, der Verdampfungsrückstand mit Alkohol extrahirt (T., *B.* **31**, 3309). — Aus dieser Verbindung wird durch Natronlauge selbst bei Siedetemperatur nicht Citronellal regenerirt.

Verbindung von Citronellal mit 2 Mol.-Gew. $NaHSO_3$ $C_{10}H_{20}O_7S_2Na_2 = C_9H_{18}(SO_3.Na).CH(OH).SO_3.Na$. *B.* Die normale Citronellaldisulfitverbindung (s. o.) oder freies Citronellal wird mit einer ausreichenden Menge Natriumdisulfitlösung, welche etwas Natriumsulfit enthält, erwärmt (T., *B.* **31**, 3308). — Zerfliessliches, krystallinisches Salz.

Baryumdisulfitverbindung $C_{20}H_{38}O_8S_2Ba$. Fällt bei Zusatz von $BaCl_2$ zur Lösung der normalen Natriumdisulfitverbindung (s. o.) in einer Ausbeute von 80—86% der Theorie aus (L., *Bl.* [3] **19**, 1012; **21**, 1026). — Weisses Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

Citronellaldimethylacetal $C_{12}H_{24}O_2 = C_9H_{17}.CH(O.CH_3)_2$. *B.* Aus Citronellal und salzsaurem Formiminoäther bei 8-tägigem Stehen (Harries, *B.* **33**, 857). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch. Kp_{12-13}: 110—112°. $D^{11,5}$: 0,885. $[\alpha]_D^{31}$: +0,55° (l = 100 mm) (H., Schauwecker, *B.* **34**, 2987). Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Aceton, das Dimethylacetal der 3-Methylhexanal(1)-säure(6) und das Dimethylacetal des 2,6-Dimethyloktandiol(1,2)-als(8) (H., Sch., *B.* **34**, 1498, 2983).

Semicarbazon des Citronellals $C_{11}H_{21}ON_3 = NH_2.CO.NH.N:C_{10}H_{18}$. *B.* Man fügt zur verdünnten alkoholischen Lösung von Citronellal im Ueberschuss eine Lösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung (Tiemann, R. Schmidt, *B.* **30**, 34, 37). Bei Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat auf die wässerige Lösung der normalen Citronellaldisulfitverbindung (s. o.) (T., *B.* **31**, 3307). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol.

Thiosemicarbazon $C_{11}H_{21}N_3S = C_{10}H_{18}:N.NH.CS.NH_2$. Schlecht ausgebildete Krystalle (aus Ligroïn oder Alkohol). Schmelzp.: 54—55° (Neuberg, Neimann, *B.* **35**, 2053).

Condensationsproduct des Citronellals $C_{20}H_{34}O$. *B.* Bei Einwirkung von 5%iger Schwefelsäure auf Citronellal (Barbier, Leser, *C. r.* **124**, 1310). — Kp_{10}: 185°.

Menthoglykol $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH(OH)}{CH_2——CH_2}>CH.C(OH)(CH_3)_2$?. *B.* Beim Schütteln von Citronellal mit 5%iger Schwefelsäure (B., L., *C. r.* **124**, 1309). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 81—81,5°. Kp_{10}: 144—145°. Indifferent gegen Hydroxylamin. Liefert mit Essigsäureanhydrid bei 100° Menthoglykolacetat (s. u.), mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 150° Isopulegolacetat (S. 350).

Acetat $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{19}O(C_2H_3O_2)$. *B.* Durch 8-stdg. Erwärmen von Menthoglykol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid auf 100° (B., L., *C. r.* **124**, 1309). — Flüssig. Kp_{10}: 137—138°.

Acetochlorhydrin des Menthoglykols $C_{12}H_{21}O_2Cl = C_{10}H_{18}Cl.O.C_2H_3O$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine essigsaure Lösung des Menthoglykols (S. 341) (B., L., *C. r.* **124**, 1310). — Kp_{10}: 124—125°. Anscheinend ein Gemisch von zwei Isomeren.

9) ***Coriandrol, d-Linalool*** (*S. 475*). Constitution: $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OH).CH:CH_2$ [***2,6-Dimethyloktadiën(2,7)-ol(6)***] (vgl. R. Schmidt, Tiemann, *B.* **31**, 833). *V.* Im Oel der süssen Pomeranzenschalen (Stephan, *J. pr.* [2] **62**, 529). Im ätherischen Blüthenöle der süssen Orangen (Neroli-Portugalöl) (Theulier, *Bl.* [3] **27**, 279). — Kp_{12}: 86°. Kp_{760}: 198—200°. D^{15}: 0,869. n_D^{15}: 1,46438 (St.). Kp_{12}: 85—86°. $D^{17,5}$: 0,8726. n_D: 1,46455. $[\alpha]_D$: 13°19′ (R. Schm., T.). Geht bei der Einwirkung von conc. Ameisensäure in l-Terpineol (S. 352) über (St., *J. pr.* [2] **58**, 111).

10) * ***d-Dihydrocarveol, 1-Methyl-4-Methoäthenyl-Cyclohexanol(2)*** $\frac{CH_3}{CH_2}{>}C.CH{<}\frac{CH_2{-}{-}CH_2}{CH_2.CH(OH)}{>}CH.CH_3$ (*S. 475—476*). D^{20}_4: 0,9274. $[\alpha]_D$: + 30,56° (Tschugaew, *B.* **33**, 735). Kryoskopisches Verhalten: Biltz, *Ph. Ch.* **27**, 540. Durch Destillation des Xanthogensäureesters entsteht l-Limonen (Hptw. Bd. III, S. 523) (T.).

Das Acetat siedet bei 232—234° (corr.) (Baeyer, *B.* **26**, 822); 231—232° (Klages, Kraith, *B.* **32**, 2562). D^{18}: 0,947 (K., K.).

11) ****Dihydroeucarveol*** (*S. 476*). Constitution: $CH_3.CH{<}\frac{CH(OH).CH_2.C(CH_3)_2}{CH_2{-}{-}CH{=}{=}CH}$. [***1,1,4-Trimethylcyclohepten(6)-ol(3)***] (Baeyer, *B.* **31**, 2076). Kp_{16}: 114°. Kp: 216° (corr.). D^{20}: 0,929. n_D: 1,47586 (Klages, Kraith, *B.* **32**, 2562). Durch Behandlung mit PCl_5 und Kochen des dadurch gebildeten Chlorids mit Chinolin entsteht Euterpen (Spl. zu Bd. III, S. 537) (B., *B.* **31**, 2076).

Das Acetat siedet bei 223—224° (corr.) (Klages, Kraith, *B.* **32**, 2562). D^{20}: 0,951. n_D: 1,46315.

Dihydroeucarveolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$. *B.* Aus Dihydroeucarveol und PCl_5 (Klages, Kraith, *B.* **32**, 2562). — Kp_{20}: 85°. D^{18}: 0,935. n_D: 1,46179.

12) ****Dihydroisocampher*** (*S. 476*). Constitution: $(CH_3)_2CH.CH{<}\frac{CH_2.CH(CH_3)}{CH_2{-}{-}CH_2}{>}CO$? (Rimini, *R. A. L.* [5] **9** I, 163). — Durch Condensation mit Benzaldehyd entsteht Benzaldihydroisocampher (Spl. zu Bd. III, S. 514).

14) ****Fencholenalkohol*** (*S. 476*). Kp_{20}: 94—96°. D: 0,922. n_D: 1,47321. Giebt beim Erwärmen mit Säuren kein Fenchenol (vgl. Hptw. Bd. III, S. 476) (Wallach, *A.* **300**, 310).

16) ****Fenchylalkohol*** (*S. 476*)

$$\begin{array}{l} CH_2{-}{-}CH{-}CH.CH_3 \\ |\quad (CH_3)_2C \quad | \\ CH_2{-}{-}CH{-}CH.OH \end{array}$$

, ***2,7,7-Trimethyl-Bicyclo[1,2,2]-heptanol(3)*** (vgl. Wallach, *A.* **300**, 319). a) *Fenchylalkohol (*S. 476*), „D-l-Fenchylalkohol". *Darst.*: Helle, Bertram, *J. pr.* [2] **61**, 294. Durch Reduction von d-Fenchon (S. 376) mit Natrium in Amylalkohol (Gardner, Cockburn, *Soc.* **73**, 276). — Schmelzp.: 45°. Kp: 201—202°. Kp_{11}: 91—92°. $[\alpha]_D^{15}$: — 10,9° in Alkohol) (p = 10) (B., H., *J. pr.* [2] **61**, 295). $[\alpha]_D$: — 13°50′ (in alkoholischer Lösung von 3,16%) (Kondakow, Lutschinin, *J. pr.* [2] **62**, 3). Kryoskopisches Verhalten: Biltz, *Ph. Ch.* **27**, 545. Geht durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in d-Fenchon über (B., H.).

Fenchylchloride $C_{10}H_{17}Cl$. Aus Fenchylalkohol entsteht durch höchst conc. Salzsäure bei 100° im Rohre nach Kondakow, Lutschinin (*J. pr.* [2] **62**, 5) ein Gemisch von secundärem und tertiärem Chlorid. Aus Fenchen (Hptw. Bd. III, S. 529 u. Spl. dazu) entsteht durch HCl-Anlagerung hauptsächlich tertiäres Chlorid, welches auch bei — 20° nicht krystallisirt. Durch alkoholisches Kali auf dem Wasserbade wird hauptsächlich das tertiäre Chlorid in Fenchen verwandelt, während das secundäre beständiger ist.

Ueber *Fenchylchloride aus Fenchylalkohol durch Einwirkung von PCl_5 (*S. 476*) siehe: Wallach, *A.* **302**, 375; W., Neumann, *A.* **315**, 280.

Secundäres Fenchylchlorid. *B.* Aus dem rohen Fenchylchlorid (vgl. oben) durch alkoholisches Kali bei 100°, wobei das tertiäre Chlorid leichter zersetzt wird (K., L., *J. pr.* [2] **62**, 11). — Prismatische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 79—80°. Sehr flüchtig. Wird durch alkoholisches Kali bei 150° in Fenchen verwandelt.

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ H_2C & & CH.CH_3 \\ & C(CH_3)_2 & \\ H_2C & & CHCl \\ & CH & \end{array} \quad (?)$$

Fenchylbromid $C_{10}H_{17}Br$. *B.* Aus D-l-Fenchylalkohol und bei — 20° gesättigter Bromwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur oder aus Fenchen (Hptw. Bd. III, S. 529 u. Spl.

dazu) durch HBr-Anlagerung (K., L., *J. pr.* [2] **62**, 18). — D^{20}_{20}: 1,2190—1,2368. Kp_{10}: 93—100°. Kp_{14}: 101,5—102,5°. n_D^{20}: 1,49665—1,49880. $[\alpha]_D^{20}$: — 46°46′ bis — 26°16′.
Ueber **Fenchyljodid** vgl.: K., L., *Ch. Z.* **25**, 132.

Fenchylformiat $C_{11}H_{18}O_2 = HCO.O.C_{10}H_{17}$. Flüssig. Kp_{40}: 115°. Kp_{13}: 84—85°. D^{15}: 0,988 (Bertram, Helle, *J. pr.* [2] **61**, 296).

Fenchylacetat $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3.CO.O.C_{10}H_{17}$. Flüssig. Kp_{10}: 88°. D^{15}: 0,9748. $[\alpha]_D$: — 58,08° (B., H., *J. pr.* [2] **61**, 297).

Carbanilsäureester $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5.NH.CO.O.C_{10}H_{17}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Phenylisocyanat und Fenchylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur (B., H., *J. pr.* [2] **61**, 296). — Nadeln oder Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 82—82,5°.

Saures Phtalat $C_{18}H_{22}O_4 = CO_2H.C_6H_4.CO.O.C_{10}H_{17}$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Fenchylalkohol und Phtalsäureanhydrid auf 150—180° (B., H., *J. pr.* [2] **61**, 297). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol oder Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 145—145,5°. — $Ag.C_{18}H_{21}O_4$.

b) *L-d-Fenchylalkohol (*S. 476*). *B.* Neben anderen Producten durch Einwirkung von Mineralsäuren auf linksdrehendes Terpentinöl (Bouchardat, Lafont, *C. r.* **126**, 756). — *Darst.* Durch Reduction von l-Fenchon (S. 377) (Wallach, *A.* **302**, 379). — Krystalle. Schmelzp.: 42°. Kp: 201°. D^{40}: 0,935. $[\alpha]_D$: + 10°20′ in 10%iger alkoholischer Lösung (B., L.). $[\alpha]_D$: + 10°36′ (W.). Löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Kohlenwasserstoffen. Wird durch HNO_3 in ein Gemenge von l-Fenchon und i-Fenchon verwandelt.

Chlorid. *B.* Aus L-d-Fenchylalkohol in Petroleumätherlösung und PCl_5 (Bouchardat, Lafont, *C. r.* **126**, 756). — Kp_8: 105—110°. Wird durch alkoholische Kalilauge oder Toluidin in einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (Kp: 159°) verwandelt.

Fenchylschwefelsaures Kalium $C_{10}H_{17}O_4KS$ bildet sich aus Links-Terebenthen durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure und darauffolgende Einwirkung von alkoholischer Kalilauge bei 150° (Bouchardat, Lafont, *C. r.* **125**, 111). — Nadeln. $[\alpha]_D$ in 50%igem Alkohol: + 10°.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3.CO.O.C_{10}H_{17}$. *B.* Aus L-d-Fenchylalkohol und Essigsäureanhydrid (B., L., *C. r.* **126**, 756). — Flüssig. Kp_5: 125—127°. D^0: 0,9817. $[\alpha]_D$: + 56°39′.

Benzoat $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5.CO.O.C_{10}H_{17}$. *B.* Aus L-d-Fenchylalkohol und Benzoësäureanhydrid (B., L., *C. r.* **126**, 756). — Flüssig. Kp_2: 183—188°. D^0: 1,129. $[\alpha]_D$: + 10°32′.

16a) ***Isofenchylalkohol.*** *B.* Aus dem durch Behandeln von Fenchen (Spl. zu Bd. III, S. 529) mit Eisessig und H_2SO_4 entstehenden Isofenchylacetat durch Verseifen (Bertram, Helle, *J. pr.* [2] **61**, 300). Man behandelt Isofenchyläthyläther (s. u.) mit Natrium und zersetzt das gebildete Alkoholat mit Wasser (Wallach, Neumann, *A.* **315**, 282). — Schwach nach Borneol riechende Nadeln (sublimirt). Schmelzp.: 61,5—62°. Kp_{13}: 97—98°. D^{15}: 0,9613. n_D^{15}: 1,48005 (in geschmolzenem und unterkühltem Zustande bestimmt). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{15}$: — 25,73° in Alkohol (p = 10). Liefert beim Behandeln mit geschmolzenem $ZnCl_2$ in benzolischer Lösung einen rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff (Kp: 155—156°, D^{17}: 0,8636, n_D^{17}: 1,46862). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht ein Keton $C_{10}H_{16}O$ (s. u.).

Isofenchyläthyläther $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}.O.C_2H_5$. *B.* Aus D-l-Fenchen (20 g) (Spl. zu Bd. III, S. 529) beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure (40 g Alkohol und 7 ccm verdünnte Schwefelsäure) im Wasserbade (Wallach, Neumann, *A.* **315**, 282). — Kp: 200—201°. Giebt mit Natrium ein Alkoholat, das bei der Zerlegung mit Wasser Isofenchylalkohol liefert.

Carbanilsäureester $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5.NH.CO.O.C_{10}H_{17}$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 106—107°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (Bertram, Helle, *J. pr.* [2] **61**, 301).

Saures Phtalat (Isofenchylphtalsäure) $C_{18}H_{22}O_4 = CO_2H.C_6H_4.CO.O.C_{10}H_{17}$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 149—150° (B., H., *J. pr.* [2] **61**, 302).

Keton $C_{10}H_{16}O$. *B.* Aus Isofenchylalkohol durch Oxydation mit Chromsäuregemisch (Bertram, Helle, *J. pr.* [2] **61**, 303). — Flüssig. Erstarrt nicht bei niederer Temperatur. Kp: 193—194°. D^{15}: 0,950. n_D: 1,46189. Linksdrehend. Giebt bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vom Kp_8: 83—84° (Schmelzpunkt der Phtalestersäure: 110—111°).

Oxim des Ketons $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N.OH$. Schmelzp.: 82° (B., H., *J. pr.* [2] **61**, 304).

16b) ***Isofenchylalkohol*** von KONDAKOW. *B.* Seine Ester (s. u.) entstehen aus Fenchen (Spl. zu Bd. III, S. 529) durch Einwirkung von organischen Säuren in Gegenwart von $ZnCl_2$ (K., *J. pr.* [2] **65**, 229). — Schmelzp.: 61,5°. $[\alpha]_D$: + 45°40′ (0,0813 g in 2,949 g Alkohol, t = 20°).

Ameisensäureester $C_{11}H_{18}O_2 = CHO.O.C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Fenchen (Spl. zu Bd. III, S. 529), Ameisensäure und $ZnCl_2$ (KONDAKOW, *J. pr.* [2] **65**, 228). — Baldrianähnlich riechende Flüssigkeit. D^{20}_4: 0,9829. Kp_{17}: 98°. n_D^{20}: 1,45979. $[\alpha]_D^{20}{}_4$: — 32°2′.

Essigsäureester $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3.CO.O.C_{10}H_{17}$. *B.* Analog dem Ameisensäureester (s. o.) (K., *J. pr.* [2] **65**, 228). — Nach Kalmusöl riechende Flüssigkeit. D^{20}_4: 0,9659. Kp_{12}: 97°. n_D^{20}: 1,45719. $[\alpha]_D^{20}{}_4$: — 18°14′.

Isovaleriansäureester $C_{15}H_{26}O_2 = C_4H_9.CO.O.C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Fenchen ($[\alpha]_D$: + 6°55′) und Isovaleriansäure ($[\alpha]_D$: + 2°8′) durch $ZnCl_2$ (K., *J. pr.* [2] **65**, 229). — Flüssigkeit von Baldrian- und Campher-Geruch. D^{20}_{20}: 0,9437. Kp_{19}: 142—145°. n_D^{20}: 1,45749. $[\alpha]_D$: — 30′.

18) ****Geraniol, 2,6-Dimethyloktadiën(2,6)-ol(8)*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2.OH$ (*S. 476—477*). *Vgl. S. 332, Nr. 2, Absatz 2 die Bemerkung bei Rhodinol*; vgl. ferner bezüglich der Benennung: TIEMANN, *B.* **31**, 830 Anm.; BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] **56**, 513; *B.* **31**, 749. — *V.* Im Petitgrain-Oel (PASSY, *Bl.* [3] **17**, 519). Im Orangenblüthenöl (zu ca. 2%) und Orangenblüthenwasseröl (HESSE, ZEITSCHEL, *J. pr.* [2] **66**, 498). Im Sassafrasblätteröl (POWER, KLEBER, *C.* **1897** II, 42). Das Oel von Eucalyptus macarthuri enthält 60% Geranylacetat (S. 345) und 10% freies Geraniol (SMITH, *Ch. N.* **83**, 5). — *B.* Aus Citral (S. 377—378) durch Reduction in schwach essigsaurer, alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam; unverändertes Citral wird mit Alkali verharzt, worauf man das Product zuerst mit Wasserdampf, dann im Vacuum destillirt (T., *B.* **31**, 828). — Zur Isolirung aus Geraniumöl vgl. auch: PERTSCH, D.R.P. 80007; *Frdl.* **IV**, 1302; ERDMANN, *J. pr.* [2] **56**, 8. Trennung vom Citronellol (S. 331) durch Ueberführen in Phtalsäureester und Krystallisiren aus Ligroïn, in welchem der saure Phtalsäureester des Geraniols (S. 345) bei + 5° vollkommen unlöslich, der Phtalsäureester des Citronellols (S. 332) löslich ist (FLATAU, LABBÉ, *C. r.* **126**, 1725; D.R.P. 101549, 106494; *C.* **1899** I, 1094; **1900** I, 882). Zur Reindarstellung von Geraniol verwandelt man nach H. und E. ERDMANN, (*J. pr.* [2] **56**, 1) geraniolphtalestersaures Silber (S. 345) durch NaCl in das Natriumsalz, zersetzt dieses durch Alkali und destillirt das abgespaltene Geraniol mit Wasserdampf ab. Auch aus dem Opiansäurepseudoester (S. 346) erhält man durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge reines Geraniol (E., *B.* **31**, 359). Darstellung über die Chlorcalciumverbindung: Man verreibt 200 g Palmarosaöl mit 200 g staubfein gepulvertem Chlorcalcium, lässt einige Stunden im Exsiccator an kühlem Orte stehen, zerkleinert dann die feste Masse, verreibt mit wasserfreiem Aether, saugt ab und wäscht mehrfach mit Aether aus; man zersetzt nun die $CaCl_2$-Verbindung mit Wasser, wäscht das Oel 2—3 Mal mit lauwarmem Wasser und fractionirt im Vacuum (B., G., *J. pr.* [2] **56**, 507).

Kp_{29}: 122°. Kp_{750}: 228°. D^0: 0,8965 (F., L., *C. r.* **126**, 1725). Kp_{10}: 110,5—111° (E., *B.* **31**, 359). D^{16}_4: 0,8812 (H. u. E. E., *J. pr.* [2] **56**, 1). Kp_{10}: 110—111°. Kp_{18}: 121°. Kp_{760}: 230° (B., G., *J. pr.* [2] **56**, 507). Oberflächenspannung und Viscosität: JEANCARD, SATIE, *Bl.* [3] **25**, 521. Kryoskopisches Verhalten: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 539. Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 200° partiell in Linalool (S. 346) verwandelt (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April 1898, S. 25). Einwirkung von Brom: F., L., *Bl.* [3] **19**, 86. Liefert mit überschüssiger Salzsäure ein Gemenge von Chloriden $C_{10}H_{17}Cl$, das, mit Kalilauge behandelt, neben zurückgebildetem Geraniol ca. 50% inactives Linalool ergiebt (T., SEMMLER, *B.* **31**, 832). Wird zum geringen Theil schon durch kaltes Alkali unter Bildung saurer Producte zersetzt (HENRIQUES, *Z. Ang.* **1897**, 399). Giebt bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge Methylheptenol (T., *B.* **31**, 2989). Geraniol geht durch Ameisensäure (D: 1,22) bei 0° bis + 5° in sein Formiat (S. 344), bei + 15—20° zum Theil in das Formiat des Terpineols vom Schmelzp.: 35° (S. 351) über. Durch Eisessig mit 1—2% Schwefelsäure entsteht Terpineolacetat. Mit Phtalsäureanhydrid in Benzol erhält man Geraniolphtalsäure, welche, als Natriumsalz mit Wasserdampf destillirt, inactives Linalool liefert (STEPHAN, *J. pr.* [2] **60**, 244). Reagirt in ähnlicher Weise aber schwerer mit Camphersäureanhydrid, dagegen nicht mit den halogensubstituirten Phtalsäuren und Naphtalsäureanhydrid (H. E., HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 15). Esterificirung mit Essigsäure, Propionsäure und Valeriansäure in Gegenwart von H_2SO_4: CHARABOT, HÉBERT, *Bl.* [3] **25**, 888. Bildet mit Diphenylcarbamidsäurechlorid ein zum Nachweis des Geraniols geeignetes Urethan (den S. 345 beschriebenen Diphenylcarbamidsäureester); liefert dagegen mit p-Ditolylcarbamidsäurechlorid kein Urethan (H. u. E. E., *J. pr.* [2] **56**, 1; E., H., *J. pr.* [2] **56**, 11).

Nachweis in ätherischen Oelen: E., H., *J. pr.* [2] **56**, 27. Nachweis neben Citral: Das Citral (S. 377) wird durch Einwirkung von SO_2 zum Theil verharzt, zum Theil in

Cymol umgewandelt; durch Fractioniren und Einwirkung von $CaCl_2$ lässt sich dann das Geraniol nachweisen (TIEMANN, *B.* **32**, 113).

Quantitative Bestimmung im Citronellöl mittels Phtalsäureanhydrid: SCHIMMEL & Co., *C.* **1899** II, 879; im Geraniumöl durch Ueberführung in Geranylacetat mittels Essigsäureanhydrid + Pyridin: VERLEY, BÖLSING, *B.* **34**, 3355.

Natriumdisulfitverbindung $C_{10}H_{20}O_7S_2Na_2$. Weisses, zerfliessliches Salz. Leicht löslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol und heissem Methylalkohol (LABBÉ, *Bl.* [3] **21**, 1079).

***Geranylformiat** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}.O.COH$ (*S. 477*). *B.* Aus Geraniol und Ameisensäure unter Zusatz einer geringen Menge Mineralsäure (BERTRAM, D.R.P. 80711; *Frdl.* **IV**, 1306). — Kp_{10-11}: 104—105°.

***Acetat** $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}.O.CO.CH_3$ (*S. 477*). *V.* Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles von Darwinia fascicularis (BAKER, SMITH; vgl. SCHIMMEL & Co., *C.* **1900** II, 969). Zu 1,2—1,4% im Citronenöl (UMNEY & SWINTON, *C.* **1898** II, 1139). Im Orangenblüthenöl zu ca. 2% (HESSE, ZEITSCHEL, *J. pr.* [2] **66**, 501). — Reinigung: durch Behandeln mit Phtalsäureanhydrid, wodurch beigemengte, freie Alkohole entfernt werden. — Kp_{10-11}: 110—115° (BE., D.R.P. 80711; *Frdl.* **IV**, 1307). Oberflächenspannung und Viscosität: JEANCARD, SATIE, *Bl.* [3] **25**, 521.

Butyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}O.CO.C_3H_7$. *B.* Durch Einwirkung von Butyrylchlorid (Spl. Bd. I, S. 164) auf Geraniol in Gegenwart von Pyridin und Erwärmen auf dem Wasserbade (ERDMANN, *B.* **31**, 356). — Kp_{13}: 142—143°.

Isobutyrat (vgl. Spl. Bd. I, S. 152) $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}.O.CO.C_3H_7$. Kp_{13}: 135—137° (E., *B.* **31**, 356).

Isovalerianat (vgl. Spl. Bd. I, S. 153) $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}.O.CO.C_4H_9$. Kp_7: 135° bis 138° (E., *B.* **31**, 356).

Palmitat $C_{26}H_{48}O_2 = C_{10}H_{17}.O.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* 2 Thle. Pyridin und 3 Thle. Geraniol werden allmählich mit 5 Thln. Palmitinsäurechlorid (Hptw. Bd. I, S. 460) versetzt, worauf man das Gemenge 1¼ Stunde auf 130—140° erhitzt (E., *B.* **31**, 357). — Dickflüssiges, fast geruchloses Oel. Kp_{12}: 260°.

Carbamidsäureester $C_{11}H_{19}O_2N = NH_2.CO_2.C_{10}H_{17}$. Schmelzp.: 124° (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 58129; *Frdl.* **III**, 851).

***Diphenylcarbamidsäureester** $C_{23}H_{27}O_2N = (C_6H_5)_2N.CO.O.C_{10}H_{17}$ (*S. 477, Z. 30 v. o.*). *B.* Aus reinem (oder rohem) Geraniol und Diphenylcarbamidsäurechlorid (Spl. Bd. II, S. 188) in Gegenwart von Pyridin auf dem Wasserbade (E., HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 6). Durch Einwirkung von Diphenylcarbamidsäurechlorid auf Natriumgeraniolat in Aether (TIEMANN, *B.* **31**, 830). — Säulen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 82,2°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in H_2SO_4 mit goldgelber, in Gegenwart von salpetriger Säure mit blauer Farbe. Addirt Brom in Schwefelkohlenstofflösung. Wird durch überschüssiges Brom gespalten unter Bildung von Hexabromdiphenylamin (Hptw. Bd. II, S. 338). Wird durch Alkali in Geraniol und Diphenylamin (Spl. Bd. II, S. 155) gespalten (E., H., *J. pr.* [2] **56**, 6).

Di-β-naphtylcarbamidsäureester $C_{31}H_{31}O_2N = (C_{10}H_7)_2N.CO_2.C_{10}H_{17}$. *B.* Aus β-Dinaphtylcarbamidsäurechlorid (Hptw. Bd. II, S. 615, Z. 29 v. o. und Spl. Bd. II, S. 338) und Geraniol (überschüssigem) in Gegenwart von Pyridin bei 5-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade (E., H., *J. pr.* [2] **56**, 12). — Schmelzp.: 105—107° aus Aceton.

Benzoat $C_{17}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}.O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Geraniol und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (E., H., *J. pr.* [2] **56**, 6). — Oel. Kp_{12}: 194—195°.

Saures Phtalat, Geraniolphtalestersäure $C_{18}H_{22}O_4 = C_{10}H_{17}.O.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Man erhitzt Geraniol mit Phtalsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1048) im Wasserbade, bis klare Lösung eingetreten ist (E., H., *J. pr.* [2] **56**, 15). — Rhombische Tafeln. Schmelzpunkt: 47°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol, Aceton und Aether. Leicht löslich bei 25° in Ligroïn; scheidet sich bei +5° aus der Ligroïnlösung wieder vollständig aus (FLATAU, LABBÉ, *C. r.* **126**, 1726). Lässt sich nicht im Vacuum destilliren (F., L., *Bl.* [3] **19**, 84). Methyl-, Aethyl- und Benzyl-Ester (bereitet über das Silbersalz) sind ölig. — Silbersalz $Ag.C_{18}H_{21}O_7$. Bereitet aus geraniolphtalsaurem Ammoniak in alkoholischer Lösung durch Silbernitrat. Weisse Prismen aus Benzol durch Methylalkohol. Schmelzp.: 133° (E., H.); 132—133° (F., L.). Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Wasser. In nicht ganz reinem Zustande leicht zersetzlich.

Tetrabromid $C_{18}H_{22}O_4Br_4$. *B.* Durch Bromiren von Geranylphtalsäureester in essigsaurer Lösung (F., L., *C. r.* **126**, 1727; *Bl.* [3] **19**, 86). — Schmelzp.: 114—115°. — $Ba(C_{18}H_{21}O_4Br_4)_2 + 4H_2O$. Weisses Pulver. Unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in kaltem Chloroform.

Opiansäure-Pseudoester $C_{20}H_{26}O_5 = (CH_3O)_2C_6H_2\langle{}^{CH.O.C_{10}H_{17}}_{CO}\rangle O$. *B.* 20 g Geraniol und 20 g Opiansäure (Spl. Bd. II, S. 1119) werden 20—30 Minuten auf 130—135° erhitzt; die erkaltete Schmelze wird in 100 ccm 5%ige Sodalösung eingetragen und das Rohproduct aus Ligroïn umkrystallisirt (E., *B.* **31**, 358). — Weisse Prismen aus Ligroïn; Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 48,5°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Wird beim Kochen mit Wasser nur wenig zersetzt, kann daher durch Destillation mit Wasserdampf von Terpenen u. s. w. befreit werden.

20) ***Lavendol*** (*S. 477*). Ist nach Tiemann (*B.* **31**, 834) ein Gemisch von d- und l-Linalool (s. S. 342 und unten).

21) ***„l"-Linalool, Likareol*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OH).CH:CH_2$ (*S. 477 bis 478*). Barbier (*Bl.* [3] **25**, 828) bezweifelt diese Structur und nimmt an, dass Linalool stereoisomer mit Geraniol (S. 344), sonach in reinem Zustande inactiv ist (vgl. dagegen Semmler, *B.* **34**, 3129). — *V.* Im Lavendelöl (S., Tiemann, *B.* **25**, 1187; Bertram, Walbaum, *J. pr.* [2] **45**, 596; vgl. T., *B.* **31**, 834). Im Basilicumöl (Dupont, Guerlain, *C. r.* **124**, 300). Im Sassafrasblätteröl (Power, Kleber, *C.* **1897** II, 42). Im Ceylonzimmtöl (W., Hüthig, *J. pr.* [2] **66**, 53). Im deutschen Rosenöl (W., Stephan, *B.* **33**, 2304). Im ätherischen Jasminblüthenöl (Hesse, Müller, *B.* **32**, 772). Im Petitgrainöl (S., *B.* **25**, 1186; vgl. T., *B.* **31**, 834). Sehr reines l-Linalool ist das „Likareol" aus Licariöl (vgl. T., *B.* **31**, 834). Ueber Bildung und Entwickelung im Bergamottöl und Lavendelöl: Charabot, *A. ch.* [7] **21**, 214. Im Orangenblüthenöl zu 30% (H., Zeitschel, *J. pr.* [2] **66**, 493; vgl. T., S., *B.* **26**, 2712; T., *B.* **31**, 834). — *B.* Beim Erhitzen von Geraniol mit Wasser auf 200° (Schimmel & Co., Bericht vom April 1898, S. 25). — Isolirung als saures Phtalat (s. u.): T., *B.* **31**, 839; Ch., *A. ch.* [7] **21**, 232. — Kp_{16}: 90—91°. Kp_{756}: 197—200°. D^{15}: 0,871. n_D^{22}: 1,46040 (W., St.). Kp_{14}: 86—87°. D^{20}: 0,8622. n_D: 1,46108. $[\alpha]_D$: —19° 37′ (T., *B.* **31**, 834). Kp_{738}: 197—197,7°. Kp_{25}: 97—98°. D^{15}: 0,865 bis 0,866 (H., Z., *J. pr.* [2] **66**, 493). Oberflächenspannung und Viscosität: Jeancard, Satie, *Bl.* [3] **25**, 521. Kryoskopisches Verhalten: Biltz, *Ph. Ch.* **27**, 541. Ist sehr unbeständig. Wird durch chemische Agentien leicht in Kohlenwasserstoffe [Dipenten (Hptw. Bd. III, S. 526), Terpinen (Hptw. Bd. III, S. 531)] oder in d-Linalool (?) (S. 342) umgewandelt (T., *B.* **31**, 834). Wird zum geringen Theil schon durch kaltes Alkali unter Bildung saurer Producte zersetzt (Henriques, *Z. Ang.* **1897**, 399). Das nach dem Kochen mit alkoholischer Kalilauge wiedergewonnene Linalool hat im Drehungsvermögen keine Aenderung erfahren (Ch., *Bl.* [3] **21**, 549). Linalool giebt mit Essigsäureanhydrid nur wenig seines Esters (s. u.), daneben Geraniol, Terpineol (S. 351) und ihre Essigsäureester (T., *B.* **31**, 835; St., *J. pr.* [2] **58**, 111; Sch. & Co., Bericht vom April **1898**, S. 34)). Durch verdünnte Säuren entsteht Geraniol und Terpinhydrat (Hptw. Bd. III, S. 519); durch Eisessig und conc. Schwefelsäure: Linalylacetat, Geranylacetat (S. 345), Terpineol, Dipenten, Terpinen. Reagirt nicht glatt mit den Anhydriden der Phtalsäure und der Camphersäure. Beim Erhitzen mit Natrium im luftverdünnten Raume entsteht das Alkoholat des activen Alkohols neben etwas Linaloolen $C_{10}H_{18}$. Das Alkoholat setzt sich glatt mit Säureanhydriden zu Estern oder Estersalzen um (T., *B.* **31**, 838). Verhalten beim Esterificiren mit Essigsäure mit und ohne Zusatz von H_2SO_4: Ch., Hébert, *Bl.* [3] **25**, 884, 890.

Bestimmung neben Benzylacetat, Linalylacetat und Benzylalkohol: Hesse, Müller, *B.* **32**, 771.

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}.O.COH$. *B.* Aus Linalool und Ameisensäure unter Zusatz geringer Mengen einer Mineralsäure (Bertram, D.R.P. 80711; *Frdl.* **IV**, 1306). — Kp_{10-11}: 100—103°.

***Acetat** $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}.O.CO.CH_3$ (*S. 478*). *V.* Im Lavendelöl (Semmler, Tiemann, *B.* **25**, 1187; vgl. T., *B.* **31**, 834). Im ätherischen Jasminblüthenöl (Hesse, Müller, *B.* **32**, 773). Im Orangenblüthenöl zu 7%, in geringer Menge im Orangenblüthenwasseröl (H., Zeitschel, *J. pr.* [2] **66**, 495). — *B.* Glatt aus Natriumlinaloolat mit Acetanhydrid in Aether; die optische Activität bleibt hierbei erhalten (Tiemann, *B.* **31**, 839). — *Darst.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Linaloolnatrium und Destillation des Reactionsproductes im Vacuum (H., Z., *J. pr.* [2] **64**, 254). — Kp_{10-11}: 108—110° (B., D.R.P. 80711; *Frdl.* **IV**, 1307). D^{15}: 0,913. $[\alpha]_D$: —6° 35′. Kp_{25}: 115—116°. Kp_{10}: 96,5—97°. Kp_{762}: ca. 220° (unter Zersetzung) (H., Z.). Wird bei längerem Kochen mit Wasser partiell gespalten.

Propionat $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}.O.CO.C_2H_5$. Kp_{10-11}: 115° (B., D.R.P. 80711; *Frdl.* **IV**, 1307).

Saures Phtalat, Linaloolphtalestersäure $C_{18}H_{22}O_4 = C_{10}H_{17}.O.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Linaloolnatrium mit Phtalsäureanhydrid in Aether entsteht das Natriumsalz (T.,

B. **31**, 839). — Die freie Säure ist ölig. Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich, in Aether, Chloroform und Essigester nicht unlöslich; wird durch conc. Natronlauge aus der wässerigen Lösung als Oel abgeschieden und durch starke alkoholische Kalilauge gespalten in Phtalsäure und reines Linalool.

22a) ***„Inactives" Linalool.*** *B.* Aus dem Gemenge von Chloriden $C_{10}H_{17}Cl$, welches aus Geraniol (S. 344) durch Salzsäure entsteht, durch Digeriren mit alkoholischem Kali (SEMMLER, TIEMANN, *B.* **31**, 832). Aus geraniolphtalestersaurem Natrium (S. 345) bei Wasserdampfdestillation der neutralen Lösung (STEPHAN, *J. pr.* [2] **60**, 252). — Vergeblicher Versuch zur Activirung: BARBIER, *Bl.* [3] **25**, 830.

22b) ***Menthocitronellal*** $C_9H_{17}.COH$. *B.* Durch Oxydation von Menthocitronellol (vgl. S. 332) mit Chromsäure und Eisessig (WALLACH, *A.* **296**, 131). — Kp_{16}: 86—88°. Kp: 200°. D^{20}: 0,8455. n_D^{20}: 1,43903. Giebt eine krystallinische Disulfitverbindung und mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin eine in Nadeln krystallisirte Verbindung vom Schmelzp.: 214—215°.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = C_9H_{17}.CH:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 89°. Optisch inactiv (WALLACH, *A.* **296**, 132).

20) ****Menthon, 1-Methyl-4-Methoäthylcyclohexanon(3), p-Menthanon(3)*** $(CH_3)_2CH.CH<\substack{CO.CH_2 \\ CH_2.CH_2}>CH.CH_3$ (*S. 478—480*). a und b) *α-Menthon, natürliches Menthon, Linksmenthon. *Die Artikel des Hptw. Bd. III, S. 478 sub a und b sind zusammenzuziehen. Wenn bei der Oxydation des l-Menthols* (Spl. Bd. III, S. 332) *die umlagernde Wirkung der Säure vermieden wird, so entsteht Linksmenthon, welches mit dem natürlichen Menthon identisch ist. Das nach der Vorschrift von Atkinson, Yoshida* (*Hptw. Bd. III, S. 478, Z. 27—30 v. o.*), *durch wiederholte Oxydation mit Chromsäuregemisch bereitete, rechtsdrehende Präparat dagegen ist als Rechtsmenthon* (Spl. Bd. III, S. 348) *anzusehen, welches aus dem primär entstehenden Linksmenthon durch Umlagerung hervorgeht;* vgl. BECKMANN, *A.* **250**, 322 ff. *V.* Im Bourbongeraniumöl. — *Darst.* Man kocht 30 g Menthol mit 40 g $K_2Cr_2O_7$, 18 g H_2SO_4 und 300 g Wasser 2 Stunden unter Rückfluss (FLATAU, LABBÉ, *Bl.* [3] **19**, 788). — *B.* Durch Isomerisation des Rhodinals (S. 350) (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 737; BOU., *Bl.* [3] **23**, 464). — Kryoskopisches Verhalten: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 532. Giebt, mit CARO'schem Reagens (Gemisch von H_2SO_4, Kaliumpersulfat und Kaliumsulfat) behandelt, ein Lacton der 2,6-Dimethyloktanol(3)-säure(8) (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 3628). Liefert durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung bei Ueberschuss von nascirendem Wasserstoff nur Menthol — und zwar ein Gemisch von (natürlichem) linksdrehendem Menthol mit Isomenthol (S. 336); durch Reduction mit Natrium bei Anwendung von Lösungsmitteln, welche selbst keinen Wasserstoff mit Natrium entwickeln, entsteht daneben etwas Menthonpinakon (S. 348) (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 18 ff.). Wird durch Einwirkung von Natrium und dann von CO_2 in Menthonmonocarbonsäure und Menthondicarbonsäure verwandelt. Liefert bei der Einwirkung von Brom auf die alkoholische Lösung neben Dibrommenthon (Hptw. Bd. III, S. 480) auch Thymol (ODDO, *G.* **27** II, 97). Giebt bei der Einwirkung von Brom unter Eiskühlung etwa 60% der Verbindung $C_{10}H_8OBr_6$ (S. 348) und 10—12% Tetrabrom-m-Kresol (BAEYER, SEUFFERT, *B.* **34**, 40).

Menthazin $C_{20}H_{36}N_2 = C_{10}H_{18}:N.N:C_{10}H_{18}$. *B.* Bei der Einwirkung von Ag_2O auf bromirtes d-Menthylamin (KISHNER, *Ж.* **31**, 896; *C.* **1900** I, 653). Aus Menthon durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat und BaO (K.). — Schmelzp.: 50—52°. Durch Natriumamalgam entsteht ein Körper vom Schmelzp.: 73°.

Semicarbazon des Menthons $C_{11}H_{21}ON_3 = C_{10}H_{18}(:N.NH.CO.NH_2)$. *B.* Aus Menthon, salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in wässerig-alkoholischer Lösung (FLATAU, LABBÉ, *Bl.* [3] **19**, 788). Aus der Pernitrosoverbindung $C_{10}H_{18}O_2N_2$ (S. 348), salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (RIMINI, *R. A. L.* [5] **9** I, 212). — Prismen. Schmelzpunkt: 184—184,5° (aus Linksmenthon) (F., L., *Bl.* [3] **19**, 790); 192—193° (aus der Pernitrosoverbindung $C_{10}H_{18}O_2N_2$) (R.); 186—187° (aus dem Umlagerungsproducte des Rhodinals, vgl. oben unter Linksmenthon) (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 738; BOU., *Bl.* [3] **23**, 465). Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in conc. Salzsäure. Bei Zusatz von Wasser wird Menthon abgeschieden.

Thiosemicarbazon $C_{11}H_{21}N_3S = C_{10}H_{18}:N.NH.CS.NH_2$. Prismatische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 155—157° (NEUBERG, NEIMANN, *B.* **35**, 2053).

Semioxamazon $C_{12}H_{21}O_2N_3 = C_{10}H_{18}:N.NH.CO.CO.NH_2$. *B.* Man löst Semioxamazid in einigen Tropfen Salzsäure, fügt das Menthon hinzu und schüttelt (KERP, UNGER, *B.* **30**, 593). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 177°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Durch siedendes Wasser zersetzlich.

***Menthonoxim** $C_{10}H_{19}ON = C_{10}H_{18}:N.OH$ (*S. 479*). Liefert bei der Oxydation mit Ferricyankalium eine leicht blaugefärbte ölige Substanz (R., *C.* **1897** I, 417). Salpetrige Säure erzeugt die Pernitrosoverbindung $C_{10}H_{18}O_2N_2$ (s. u.). Beim Erhitzen mit Kali und etwas Wasser auf 220—230° entsteht neben anderen Säuren Decylsäure $C_{10}H_{20}O_2$ (Wallach, *A.* **296**, 126).

Pernitrosoverbindung aus Menthonoxim $C_{10}H_{18}O_2N_2$. *B.* Bei allmählichem Eintröpfeln einer conc. Lösung von 7 g $NaNO_2$ in ein Gemisch aus 10 g Menthonoxim (s. o.) und 20 ccm Eisessig (R., *G.* **26** II, 511). — Flüssig. Zersetzt sich beim Erhitzen im Vacuum auf 130°. Vitriolöl regenerirt Menthon. NH_3O erzeugt Menthonoxim.

***l-Menthonisoxim** $C_{10}H_{19}ON$ (*S. 479, Z. 13 v. o.*). Constitution: $(CH_3)_2CH.CH.CH_2.$ / $NH.CO.$ $\frac{CH_2}{CH_2}>CH.CH_3$ (W., *A.* **312**, 197). Liefert beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure auf 160° eine bei 194—195° schmelzende Aminosäure $C_{10}H_{21}O_2N$, welche bei der Behandlung mit salpetriger Säure in Menthonensäure (Spl. Bd. I, S. 205) übergeht.

*Rechtsmenthon $C_{10}H_{18}O$ (*S. 479*). *B.* Aus Isomenthol (S. 336) durch Oxydation mit Chromsäuregemisch (Beckmann, *J. pr.* [2] **55**, 28). — $[\alpha]_D$ für das Oxydationsproduct des Isomenthols in 20%iger alkoholischer Lösung: + 30—35°. Liefert durch Reduction mit Natrium ein Mentholgemisch, das mit dem aus Linksmenthon entstehenden (vgl. S. 347) übereinstimmt (B., *J. pr.* [2] **55**, 18 ff.). Liefert bei der Einwirkung von Benzaldehyd in Gegenwart von Natrium Benzylidenmenthon (Martine, *C. r.* **133**, 42).

S. 479, Z. 9 v. u.: Die Formel „$C_{10}H_{18}:N.OH$“ ist zu streichen.

c) *Inactives Menthon (*S. 480, Z. 3 v. o.*). Ein Gemenge von zwei Ketonen $C_{10}H_{18}O$ — und zwar wahrscheinlich inactivem p-Menthon mit o-Menthon — entsteht aus Isopropyl-Methyl-β-Ketohexamethylencarbonsäureester durch Verseifung mit conc. alkoholischer Kalilauge (Einhorn, Klages, *B.* **34**, 3793). Durch Oximirung erhält man daraus neben einem flüssigen Antheil ein krystallinisches Oxim $C_{10}H_{19}ON$ vom Schmelzp.: 79—80°.

Menthonpinakon $C_{20}H_{38}O_2 = C_{20}H_{36}(OH)_2$. *B.* Neben Menthol (S. 332) durch Reduction von Menthon mit Natrium bei Abwesenheit von Lösungsmitteln, welche mit Natrium nascirenden Wasserstoff liefern (Beckmann, *J. pr.* [2] **55**, 22). — Farblose, rechteckige Tafeln. Schmelzp.: 94°. α_D in 5%iger alkoholischer Lösung im 1 dm-Rohr bei 20°: —0,48°.

8-Brommenthanon(3) *s. S. 383.*

Verbindung $C_{10}H_8OBr_6 = CH_3.C\leqslant\frac{CBr:CBr}{CBr\,.\,CO}>CH.CBr(CH_3).CHBr_2$ (?). *B.* Neben 2,4,5,6-Tetrabromkresol(3) (Spl. Bd. II, S. 430) durch Einwirkung von Brom auf Menthon (Baeyer, Seuffert, *B.* **34**, 41). — Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 148—149° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwerer in Ligroïn. Nicht ohne Zersetzung in Alkalien löslich. Wird von verdünntem Alkohol oder Bicarbonatlösung in Pentabromdehydrothymol (s. u.), von alkoholischem Kali in 1,3,4,6-Tetrabrom-2,5-Dimethylcumaron (Spl. zu Bd. III, S. 730) übergeführt. Durch Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur entsteht (bei Gegenwart von etwas H_2SO_4) das Acetylderivat $C_{12}H_{10}O_2Br_6$ (s. u.), durch Kochen mit Essigsäureanhydrid aber das Pentabromdehydrothymol-Acetat (s. u.).

Acetylderivat der Verbindung $C_{10}H_8OBr_6$; $C_{12}H_{10}O_2Br_6 = C_{10}H_7OBr_6(CO.CH_3)$. Krystallmasse (aus Chloroform + Methylalkohol). Schmelzp.: 182° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Eisessig, schwer in Aether und Alkoholen (B., S., *B.* **34**, 46). Liefert durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge 1,3,4,6-Tetrabrom-2,5-Dimethylcumaron (Spl. zu Bd. III, S. 730). Kann mit Chinolin gekocht werden, ohne HBr abzuspalten.

Pentabromdehydrothymol $C_{10}H_7OBr_5 = CH_3.C\leqslant\frac{CBr\quad CBr}{CBr.C(OH)}\geqslant C.C(CH_3):CBr_2$. *B.* Durch Schütteln einer ätherischen Lösung der Verbindung $C_{10}H_8OBr_6$ (s. o.) mit verdünnter Bicarbonatlösung (B., S., *B.* **34**, 47). — Wird aus Chloroform durch Benzin gefällt. Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Geht in alkalischer Lösung in 1,3,4,6-Tetrabrom-2,5-Dimethylcumaron (Spl. zu Bd. III, S. 730) über. Wird bei der Reduction mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure und dann mit Natrium und Alkohol in Thymol (Spl. Bd. II, S. 463) übergeführt.

Pentabromdehydrothymol-Acetat $C_{12}H_9O_2Br_5 = C_{10}H_6OBr_5(CO.CH_3)$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen der Verbindung $C_{10}H_8OBr_6$ (s. o.) mit Acetanhydrid oder durch Uebergiessen von Pentabromdehydrothymol (s. o.) mit Acetanhydrid und etwas conc. Schwefel-

säure (B., S., *B.* **34**, 48). — Prismatische Täfelchen (aus hochsiedendem Ligroïn). Schmelzpunkt: 104°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Liefert mit Ag-Acetat + -Nitrat eine Verbindung $C_{12}H_9O_5NBr_4$ (Spl. Bd. II, S. 694, Z. 6 v. o.).

2-Isonitrosomenthon $C_{10}H_{17}O_2N = C_3H_7.CH<{CO.C(:NOH) \atop CH_2——CH_2}>CH.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Menthonmonocarbonsäure (Spl. Bd. I, S. 263) (Oddo, *G.* **27** II, 108). — Oel. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Reducirbar zu 2-Aminomenthon (s. u.).

8-Nitrosomenthon $C_{10}H_{17}O_2N = (CH_3)_2C(NO).CH<{CO.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CH.CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 8-Hydroxylaminomenthon (vgl. unten) mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat (Harries, Röder, *B.* **31**, 1809, 1909; **32**, 3365). — Krystalle. Schmelzp.: 96°. Löslich in Methylalkohol, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Petroleumäther und Essigester.

*4(?)-**Nitromenthon** $C_{10}H_{17}O_3N = C_3H_7.C(NO_2)<{CO.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CH.CH_3$(?) (*S. 480, Z. 24 v. u.*). *B.* {. . . . . (Konowalow, ...}; vgl. auch K., Ischewski, *B.* **31**, 1478). — D^{20}_0: 1,0591. Das aus linksdrehendem Menthon dargestellte Präparat dreht stark (über + 39°) nach rechts.

8-Nitromenthon $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C(NO_2).CH<{CO.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CH.CH_3$. *B.* Bei Einwirkung von HNO_3 auf 8-Nitrosomenthon (s. o.) (H., R., *B.* **31**, 1809). — *Darst.* 8-Hydroxylaminomenthon (vgl. unten) wird mit HNO_3 oxydirt (H., R., *B.* **32**, 3365). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 80°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Methylalkohol und Essigester.

2-Aminomenthon $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2CH.CH<{CO.CH(NH_2) \atop CH_2——CH_2}>CH.CH_3$. *B.* Durch Reduction des 2-Isonitrosomenthons (s. o.) mit Zinkstaub und Eisessig (O., *G.* **27** II, 110). — $C_{10}H_{19}ON.HCl$. Schmelzp.: 181—183°. — $(C_{10}H_{19}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 175—180° (unter Zersetzung). Beim Erhitzen der salzsauren Lösung des Chloroplatinats auf dem Wasserbade tritt theilweise Zersetzung unter Bildung von Platinsalmiak und Auftreten von Thymolgeruch ein.

4(?)-**Aminomenthon** $C_{10}H_{19}ON = (C_3H_7)(NH_2)C<{CO.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CH.CH_3$ (?). *Identisch mit der im Hptw. Bd. III, S. 480, Z. 20 v. u. aufgeführten Verbindung von Tiemann und Krüger?* *B.* Durch Reduction des analogen Nitromenthons (s. o.) mit Zinn + HCl (Konowalow, Ischewski, *B.* **31**, 1479). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. D^0_0: 0,975. D^{20}_0: 0,9606. Kp_{15}: ca. 125°. Kp_{760}: 235—237° (unter sehr geringer Zersetzung). Löslich in ca. 8,5 Theilen Wasser. n_D^{20}: 1,47397. — $C_{10}H_{19}ON.HCl$. Schmelzp.: 245—247°.

Oxim $C_{10}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{19}N(:N.OH)$. Sehr schwer bewegliche Flüssigkeit. Kp_{20}: 182—185° (K., I., *B.* **31**, 1480). — $C_{10}H_{20}ON_2.HCl$. Grosse Rhomben. Schmelzp.: 110°.

Semicarbazon $C_{11}H_{22}ON_4 = C_{10}H_{19}N(:N.NH.CO.NH_2)$. Farblose Krystalle. Schmelzpunkt: 80° (K., I., *B.* **31**, 1480).

Sulfobenzolderivat $C_{16}H_{23}O_3NS = C_{10}H_{17}O.NH.SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Aminomenthon (s. o.) und $C_6H_5.SO_2Cl$ bei Gegenwart von Alkali (Ssolonina, *Ж.* **31**, 653; *C.* **1899** II, 868). — Schmelzp.: 82—85°. Löslich in Alkalien.

8-Aminomenthon $(CH_3)_2C(NH_2).CH<{CO.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CH.CH_3$ *ist das* „**Pulegonamin**" *(Hptw. Bd. III, S. 510 u. Spl. Bd. III, S. 383); s. ebenda Derivate!*

8-Hydroxylaminomenthon $(CH_3)_2C(NH.OH).CH<{CO.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CH.CH_3$ *ist das* „**Pulegonoximhydrat**" (*Hptw. Bd. III, S. 510 u. Spl. Bd. III, S. 383*).

S. 480, Z. 6 v. u. statt: „*B.* 14" *lies:* „*B.* 24".

24a) ***Myrcenol, 2,6-Dimethyloktadiën(2,7)-ol(6)*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OH).CH:CH_2$ (*verschieden von Likareol S. 346*). *B.* Durch Hydratation von Myrcen (Spl. zu Bd. III, S. 537) (Power, Kleber; vgl. Barbier, *C. r.* **132**, 1048; *Bl.* [3] **25**, 687). — Farblose, stark riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 99—101°. $D^{14,5}$: 0,9012. n_D: 1,47787. Polymerisirt sich leicht. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht ein Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ (verschieden von Citral, S. 377), Aceton und Lävulinsäure.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}O.C_2H_3O$. Stark riechende, ölige Flüssigkeit. Kp_{10}: 111° bis 112° (Barbier, *C. r.* **132**, 1048; *Bl.* [3] **25**, 688).

24b) ***Nerol.*** *V.* Im Orangenblüthenöl (zu ca. 2%) und Orangenblüthenwasseröl (HESSE, ZEITSCHEL, *J. pr.* [2] **66**, 502). Im amerikanischen Petitgrainöl (v. SODEN, Z., *B.* **36**, 265). — Trennung vom isomeren Geraniol (S. 344): Durch Behandeln mit $CaCl_2$, wodurch Geraniol in eine krystallinische Verbindung übergeführt wird. — Kp_{765}: 225—227° (H., Z.). Kp_{25}: 124—125,5°. D^{15}: 0,880. Optische Drehung: ±0° (v. S., Z., *B.* **36**, 265). Addirt in Chloroformlösung 4 Atome Brom.

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = HCO_2.C_{10}H_{17}$. Kp_{25}: 119—121°. D^{15}: 0,928 (v. SODEN, ZEITSCHEL, *B.* **36**, 217).

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3.CO_2.C_{10}H_{17}$. *V.* Im Orangenblüthenöl zu ca. 2% (HESSE, Z., *J. pr.* [2] **66**, 501). — Geranylacetatähnlich riechendes Oel. Kp_{25}: 134°. D^{15}: 0,917 (v. S., Z., *B.* **36**, 297).

Diphenylcarbamidsäureester $C_{23}H_{27}O_2N = (C_6H_5)_2N.CO_2.C_{10}H_{17}$. Nadeln. Schmelzpunkt: 73—75° (H., Z., *J. pr.* [2] **66**, 502).

25) ******Nerolol*** (*S. 480*) ist ein Gemisch von d- und l-Linalool (S. 342, 346) (TIEMANN, *B.* **31**, 834).

26a) ***Pinocampheol*** $C_{10}H_{17}.OH$. *B.* Durch Reduction von Pinocamphon (S. 380) mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *C.* **1898** I, 574; *A.* **300**, 288). — Dicke Flüssigkeit, im Geruch gleichzeitig an Terpineol und Terpentinöl erinnernd. Kp: 218—219°. D: 0,9655. n_D^{20}: 1,48612. Verliert beim Erhitzen mit Chlorzink H_2O unter Bildung von Cymol und anderen Producten.

Carbanilsäureester $C_{17}H_{23}O_2N = C_{10}H_{17}.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Pinocampheol und Carbanil (WALLACH, *C.* **1898** I, 574). — Schmelzp.: 98°.

26b) ***Pinolol*** $C_{10}H_{17}.OH$. *B.* Durch Reduction von Pinolon (S. 382) mit Natrium in Alkohol (WALLACH, *A.* **281**, 157; **306**, 276; W., STIEHL, *B.* **28**, 2711). — Linaloolartig riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 108°. D: 0,913. n_D: 1,47292 bei 20°.

26c) ***Orthopulegol, 1-Methyl-2-Methoäthyliden-Cyclohexanol(3)*** $(CH_3)_2C:C<{CH(CH_3).CH_2 \atop CH(OH).CH_2}>CH_2$ (?). *B.* Aus synthetischem Pulegon (S. 384), gelöst in Aether oder Alkohol, und überschüssigem Natrium (WALLACH, *B.* **29**, 2957; *A.* **300**, 272). — Oel. Kp: 215°. Kp_{15}: 103—104°. D^{20}: 0,912. n_D^{20}: 1,4792. Riecht ähnlich wie Terpineol. Mit P_2O_5 entsteht synthetisches Orthoterpen (Spl. zu Bd. III, S. 537))

27) ******Isopulegol, 1-Methyl-4-Methoäthenyl-Cyclohexanol(3)*** ${CH_3 \atop CH_2}>C.CH<{CH(OH).CH_2 \atop CH_2——CH_2}>CH.CH_3$ (*S. 481*). *V.* Im käuflichen Citronellal (TIEMANN, *B.* **32**, 825). — *B.* Bei Einwirkung von 5%iger Schwefelsäure auf Citronellal (S. 341) (BARBIER, LESER, *C. r.* **124**, 1309). Entsteht auch aus Citronellal durch längeres Stehen (LABBÉ, *Bl.* [3] **21**, 1024). — *Darst.* Durch 20-stdg. Erhitzen von 150 g Citronellal mit 100 g Essigsäureanhydrid auf 160—180° (T., SCHMIDT, *B.* **30**, 27). — α_D im 1 dm-Rohr: 2°40′. Wird durch Natrium und Alkohol nicht zu Menthol reducirt. Bei der Oxydation mit (1 Mol.-Gew.) CrO_3 + Eisessig entsteht erst Isopulegon (S. 384) und dann β-Methyladipinsäure.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}.O.CO.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Menthoglykol (aus Citronellal, vgl. S. 341) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 150° (BARBIER, LESER, *C. r.* **124**, 1309). Durch Acetylirung von Isopulegol (B., L.). — Kp_{10}: 104—105°.

27a) ***Rhodinal, 2,6-Dimethylokten(2)-al(8)*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CHO$. *B.* Wird im Gemisch mit Menthon (S. 347) durch Oxydation von Rhodinol (S. 332) mit Chromsäuregemisch erhalten (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 737). — Verbindet sich nicht mit Bisulfit. Aus dem Menthonrhodinalgemisch (Kp_{10}: 93—94°) wurde ein Oximgemisch erhalten, das bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid reines Menthonoxim (S. 348) liefert, indem das Rhodinaloxim zu Menthonoxim isomerisirt wird. Semicarbazid erzeugt ein Gemisch von Semicarbazonen des Rhodinals und Menthons, aus welchem sich das reine Rhodinalsemicarbazon isoliren lässt. — Semicarbazon. Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Löst sich in Salzsäure ohne Veränderung.

28) ******Tanacetylalkohol, Thujylalkohol, Thujol*** (*S. 481*) $(CH_3)_2CH.C<{CH_2.CH \atop CH_2.CH(OH)}>CH.CH_3$? (vgl. SEMMLER, *B.* **33**, 275). *V.* Im Wermuthöl in reichlicher Menge (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1897**, S. 52). Im Absynthöl (CHARABOT, *C. r.* **130**, 923). — *B.* Durch Reduction von Sabinol (S. 384) mit Natrium + Amylalkohol (SEMMLER, *B.* **33**, 1461). — D: 0,92. n_D: 1,464. D^{20}_4: 0,9210. n_D^{20}: 1,46350. $[\alpha]_D$: + 69,49° (TSCHUGAEW, *B.* **33**, 3118). Optisches Drehungsvermögen: + 53° (CH.,

A. ch. [7] **21**, 267). Esterificirung durch Essigsäure und Valeriansäure in Gegenwart von H_2SO_4: Ch., Hébert, *Bl.* [3] **25**, 892.

Methyläther. $D^{20}{}_4$: 0,8771. n_D: 1,44541 (T.)

30) ***Terpineol*** (*S. 482—484*). *Es werden zur Zeit folgende Terpineole unterschieden:*
Flüssiges Terpineol (Gemisch), s. unten.
Festes inactives Terpineol vom Schmelzp.: 35°, s. unten.
Festes rechtsdrehendes Terpineol, s. unten.
Festes linksdrehendes Terpineol, s. S. 352.
Festes inactives Terpineol vom Schmelzp.: 32—33°, s. S. 352.

Flüssiges Terpineol. Das flüssige Terpineol des Handels wird durch Kochen von Terpinhydrat (Hptw. Bd. III, S. 519), mit verdünnter Säure gewonnen. Auf ein solches Product bezw. ähnliche Producte beziehen sich folgende der im Hptw. referirten älteren Untersuchungen: Deville, *A.* **71**, 351; Berthelot, *J.* **1855**, 648; Tilden, *J.* **1878**, 638; *B.* **12**, 848; Flawitzki, *Ж.* **11**, 133; Renard, *J.* **1880**, 448; Wallach, *A.* **230**, 264; **245**, 196; Tanret, *Bl.* **44**, 107. Aus dem flüssigen Terpineol des Handels sind bisher zwei feste Terpineole isolirt worden: 1. das feste inactive Terpineol vom Schmelzpunkt: 35° (s. unten); 2. das feste inactive Terpineol vom Schmelzp.: 32° (S. 352, sub Nr. 30a); vgl. Schimmel & Co., *C.* **1901** I, 1008.

S. 482, Z. 15 v. o. statt: „Tanert" lies: „Tanret".

B. Der Uebergang von Terpentinöl in Terpineolacetat erfolgt in wenigen Stunden bei 30—40° durch Einwirkung von Eisessig in Gegenwart von etwas Schwefelsäure (Bertram, D.R.P. 67255; *Frdl.* **III**, 892).

Kryoskopisches Verhalten des flüssigen Terpineols: Biltz, *Ph. Ch.* **27**, 542.

S. 482, Z. 27 v. u. streiche den Passus: „$[\alpha]_D$: ..... B. ***29****, 887".*

„Festes inactives Terpineol vom Schmelzp.: 35°", 1-Methyl-4-Methoäthylol(4¹)-Cyclohexen(1), Δ^1-Terpenol(8), Menthen(1)-ol(8) $(CH_3)_2C(OH).CH<\substack{CH_2.CH\\CH_2.CH_2}>C.CH_3$. Auf dieses Terpineol, welches sich in der Natur findet und einen Bestandtheil des „flüssigen Terpineols" (s. o.) bildet, beziehen sich folgende der im Hptw. referirten älteren Untersuchungen: Bouchardat, Lafont, *A. ch.* [6] **9**, 513; B., Voiry, *A. ch.* [6] **11**, 563; B., V., *J.* **1887**, 1474; V., *B.* **21** Ref., 531; L., *A. ch.* [6] **15**, 203; Luginin, *A. ch.* [6] **18**, 394; Wallach, *A.* **275**, 104; **277**, 121; **291**, 347. — *B.* Aus Geraniol (S. 344) durch Ameisensäure (D: 1,22) bei +15—20° als Formiat und durch Eisessig-Schwefelsäure als Acetat (Stephan, *J. pr.* [2] **60**, 244). Das Acetat entsteht unter anderen Producten bei der Einwirkung von Silberacetat auf Pinenhydrojodid (Spl. zu Bd. III, S. 521) (Wagner, Brickner, *B.* **32**, 2313). — *Darst.*: siehe Terpineol vom Schmelzpunkt: 32—33° (S. 352). — Kp_{752}: 218,8—219,4°. $D^{15}{}_{15}$: 0,939. $[n]_D^{20}$: 1,48132 (St., Helle, *B.* **35**, 2149). Inactiv. Kryoskopisches Verhalten: Biltz, *Ph. Ch.* **27**, 542. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 310; *B.* **30**, 957. Giebt mit „Caro'schem Reagens" (11 g conc. Schwefelsäure und 10 g Kaliumpersulfat werden verrieben und mit Eis auf 50 ccm gebracht) das Terpantriol(1,2,8) (s. Spl. Bd. I, S. 101) (Baeyer, Villiger, *B.* **32**, 3633). Giebt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 110° als Hauptproduct das Acetat (Hptw. Bd. III, S. 483, Z. 7 v. u.), daneben Dipenten (Hptw. Bd. III, S. 526) (Ginsberg, *Ж.* **29**, 249; *C.* **1897** II, 417).

S. 483, Z. 8 v. o. statt: „B. 230" lies: „A. 230".

Rechtsdrehendes Terpineol, 1-Methyl-4-Methoäthylol(4¹)-Cyclohexen(1) $(CH_3)_2C(OH).CH<\substack{CH_2.CH\\CH_2.CH_2}>C.CH_3$. Auf dieses Terpineol bezieht sich das im Hptw., Bd. III, S. 484, Z. 11 v. o. erwähnte Vorkommen im Cardamomöl (Weber, *A.* **1238**, 98) sowie vielleicht auch die Angaben von Flawitzky, *B.* **20**, 1957 (vgl. Hptw. Bd. II, S. 483, Z. 12—18 v. o.). *V.* Im Liebstocköl (Schimmel & Co., Bericht April 1897, S. 27). Im Majoranöl (Biltz, *B.* **32**, 997). Im süssen Pomeranzenschalenöl (Stephan, *J. pr.* [2] **62**, 530). Im Orangenblüthenöl zu 2%, und im Orangenblüthenwasseröl (Hesse, Zeitschel, *J. pr.* [2] **66**, 497). — *B.* Beim Kochen von l-Linalool (S. 346) mit Essigsäureanhydrid, bei der Einwirkung von Ameisensäure oder Eisessig-Schwefelsäure auf l-Linalool (St., *J. pr.* [2] **58**, 111). — *Darst.* Aus 400 g Australen (Hptw. Bd. III, S. 517), 400 g 95%igem Alkohol und 100 g salpetriger Säure, gelöst in 100 g Wasser, bei zwei Monate langem Stehen (Genvresse, *C. r.* **132**, 638). — Constanten des Productes aus Pomeranzenschalenöl: Schmelzp.: 38° bis 40°. Kp_{760}: 219—221°. n_D^{18}: 1,48322. D^{15}: 0,938. $[\alpha]_D$: +95°9′ (D, n, α in überschmolzenem Zustand bestimmt) (St.). Constanten des Productes aus Orangenblüthenöl: Kp_{25}: 115—116°. D^{15}: 0,940. Optische Drehung: +31°30′ (H., Z., *J. pr.* [2], **66**, 497). Constanten des Productes aus l-Linalool: Schmelzp.: 33—35°. Kp_{10}: 103—104°. Kp_{760}: 216—218°. D^{15}: 0,936. $[\alpha]_D^{20}$: +16°12′ (St.).

Linksdrehendes Terpineol, 1-Methyl-4-Methoäthylol(4[1])-Cyclohexen(1) $(CH_3)_2C(OH).CH<\substack{CH_2.CH\\CH_2.CH_2}>C.CH_3$. Auf linksdrehendes Terpineol beziehen sich folgende der im Hptw. referirten älteren Untersuchungen: Flawitzky, *B.* **12**, 2354; Lafont, *Bl.* **49**, 325; Bertrand, *Bl.* [3] **9**, 436; Ertschikowsky, *Ж.* **28**, 132. *V.* Im Oel von Asarum canadense (Power, Lees, *Soc.* **81**, 65). — *B.* Bei Einwirkung von conc. Ameisensäure auf d-Linalool (S. 342) (Stephan, *J. pr.* [2] **58**, 119). Aus Terpentinöl mittels alkoholischer Schwefelsäure (Godlewski, *Ж.* **31**, 203; *C.* **1899** I, 1241). — *Darst.* Man mischt unter Kühlung 100 g salpetrige Säure, gelöst in 100 g Wasser, 400 g 95%igem Alkohol und 400 g Links-Pinen (Hptw. Bd. III, S. 516) und überlässt das Gemisch sich selbst, wobei man von Zeit zu Zeit umrührt; nach 2 Monaten sind etwa zwei Drittel des Pinens in Terpineol übergeführt (Genvresse, *C. r.* **132**, 638). — Schmelzp.: 35°. Kp: 218—219°. D^{20}: 0,938. $[\alpha]_D^{20}$: — 9° 46′. n_D: 1,48054 (St., *J. pr.* [2] **58**, 119). Schmelzp.: 34°. $[\alpha]_D$ in Alkohol: — 95° 28′ bei c = 21,4568 (G., *Ж.* **31**, 203; *C.* **1899** I, 1241).

30a) ***Inactives Terpineol vom Schmelzp.: 32—33°, 1-Methyl-4-Methoäthenylcyclohexanol(1), Δ^8-Terpenol(1), Menthen(8)-ol(1)*** $CH_3.C(OH)<\substack{CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2}>CH.C<\substack{CH_3\\CH_2}$. *V.* Im flüssigen Terpineol des Handels (vgl. S. 351), welches durch Kochen von Terpinhydrat mit verdünnter Säure gewonnen wird (Schimmel & Co., *C.* **1901** I, 1008; Stephan, Helle, *B.* **35**, 2148). — *Darst.* Man zerlegt das flüssige Terpineol des Handels durch sorgfältiges Fractioniren im Vacuum in zwei Fractionen (Kp: 212—215° und Kp: 218—220° bei gewöhnlichem Druck). Das Oel vom Kp: 218—220° erstarrt in der Kälte und giebt beim Umkrystallisiren der ausgefrorenen Krystalle aus Alkohol das Terpineol vom Schmelzp.: 35° (S. 351); die Fraction vom Kp: 212—215° erstarrt ebenfalls in der Kälte und giebt aus Alkohol umkrystallisirt das Terpineol vom Schmelzp.: 32—33°. — Nadeln. Kp_{10}: 90°. Kp_{752}: 209—210°. D^{15}_{15}: 0,923. D^{20}_{20}: 0,919. n_D^{20}: 1,4747. Inactiv. Liefert mit Brom und Eisessig-HBr ein Tribromid (s. u.). Bei der Oxydation mit CrO_3 in schwefelsaurer Lösung entsteht Tetrahydro-p-Methyltolylketon (Wallach, Rahn, *C.* **1902** I, 1294). Giebt mit HJ Dipentendihydrojodid (Hptw. Bd. III, S. 528). Giebt bei der Oxydation mit kalter 1%iger Permanganatlösung Menthantriol(1,8,9).

Carbanilsäureester $C_{17}H_{23}O_2N = C_{10}H_{17}.O.CO.NH.C_6H_5$. Schmelzpunkt: 85° (Schimmel & Co., *C.* **1901** I, 1008; Stephan, Helle, *B.* **35**, 2149).

Terpineoltribromid $CH_3.CBr<\substack{CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2}>CH.CBr<\substack{CH_3\\CH_2Br}$. *B.* Durch Einwirkung von Brom und Eisessig-HBr auf das Terpineol vom Schmelzp.: 32° (Wallach, Rahn, *C.* **1902** I, 1294). — Schmelzp.: 65°. Geht mit Brom in Dipententetrabromid (Hptw. Bd. III, S. 528) über.

Nitrosochlorid $C_{10}H_{18}O.NOCl$. Schmelzp.: 102—103° (Schimmel & Co., *C.* **1901** I, 1008; Stephan, Helle, *B.* **35**, 2150). Setzt sich schwer mit Aminen um.

31) ****Inactives Tetrahydrocarvon, 1-Methyl-4-Methoäthylcyclohexanon(2), p-Menthanon(2)*** $CH_3.CH<\substack{CO.CH_2\\CH_2.CH_2}>CH.CH(CH_3)_2$ (*S. 484*). *B.* Wird aus dem Chlormenthen $C_{10}H_{17}Cl$, in welches es durch Einwirkung von PCl_5 übergeht, durch Einwirkung von Schwefelsäure wieder erzeugt (Klages, Kraith, *B.* **32**, 2552). — *Die im Hptw. Bd. III, S. 484, Z. 10—13 v. o. aufgeführte Bildung aus Phellandrennitrit (Wallach, A. **287**, 367) gehört zu activem Tetrahydrocarvon, vgl. S. 353.* — D^{25}_4: 0,9065 (Perkin, *Soc.* **73**, 858). Giebt, mit Caro'schem Reagens (Gemisch von H_2SO_4, Kaliumpersulfat und Kaliumsulfat) behandelt, das Lacton der 5-Methoäthylheptanol(2)-säure(7) (Baeyer, Villiger, *B.* **32**, 3629). Condensirt sich mit Benzaldehyd zu einem Product $C_{24}H_{28}O_2$ (s. u.) (Wallach, *A.* **305**, 275).

Condensationsproduct $C_{24}H_{28}O_2$. *B.* In ein Gemenge von Benzaldehyd und Tetrahydrocarvon wird HCl geleitet (W., *A.* **305**, 266). — Krystalle (aus Essigäther). Schmelzpunkt: 175°. Fast unlöslich in Alkohol und Ligroïn, leicht löslich in Chloroform.

*Oxime $C_{10}H_{19}ON$ (*S. 484*). c) *β-Isooxim $C_{10}H_{19}ON$ (Lactam einer ε-Amino-Methyl-Isopropylcapronsäure) (*S. 484*). Zur Constitution vgl.: Wallach, *A.* **312**, 205. *B.* Aus Tetrahydrocarvoxim (Hptw. Bd. III, S. 484, Z. 17 v. o.) durch kurzes, gelindes Erwärmen mit einem Gemisch aus 1 Vol. Eisessig und 2 Vol. conc. Schwefelsäure (W., *A.* **312**, 203). — Liefert beim Erhitzen mit conc. Salzsäure eine bei 201—202° schmelzende Aminosäure $C_{10}H_{21}O_2N$, aus welcher durch salpetrige Säure eine Dekylensäure vom Kp: 257—260° gebildet wird.

1,8-Dibromtetrahydrocarvon *s. Dibromide $C_{10}H_{16}OBr_2$, Hptw. Bd. III, S. 505, Z. 4—16 v. o. und Spl. Bd. III, S. 375.*

Oxime von Hydroxylaminotetrahydrocarvonen *s. Oxaminooxim aus Carrenon S. 373 und Oxaminooxim aus Menthen(1)-on(6) S. 374.*

32) ****Actives Tetrahydrocarvon, d-Carvomenthon, 1-Methyl-4-Methoäthyl-cyclohexanon(2)*** $CH_3.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH_2}{CH_2.CH_2}>CH.CH(CH_3)_2$ (*S. 484*). *B.* Aus dem Menthen(1)-on(6) (S. 374) bei der Reduction mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge (Harries, Stirm, *B.* **34**, 1933). Man bringt 30 g Phellandrennitrit (Hptw. Bd. III, S. 530) zur erwärmten Lösung von 14,2 g Natrium in absolutem Alkohol und versetzt die filtrirte Lösung mit 800 ccm absolutem Alkohol und 70 g Natrium (Wallach, *A.* **287**, 376).

S. 484, Z. 11 v. u. statt: „**Bisnitrotetrahydrocarvon**" *lies:* „**Bisnitrosotetrahydrocarvon**".

Tetrahydrocarvonbisnitrosylsäure und Derivate *s. Hptw. Bd. III, S. 503.*

8-Oxytetrahydrocarvon, p-Menthanol(8)-on(2) $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH_2}{CH_2.CH_2}>CH.C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation des Menthandiols(2,8) (s. u.) mit CrO_3 (Baeyer, *B.* **28**, 1590). Bei 5-tägigem Stehen von d-Caron (S. 372) mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol (B., *B.* **29**, 15). — Oel.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_2N_3 = C_{10}H_{18}O{:}N.NH.CO.NH_2$. Prismen. Schmelzp.: 139° (B., *B.* **28**, 1590); ca. 149° (B., *B.* **29**, 16). Leicht löslich in Alkohol.

p-Menthandiol(2,8) $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH).CH_2}{CH_2 \text{——} CH_2}>CH.C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Das Diacetat entsteht aus dem Hydrobromid des d-Dihydrocarveols (Hptw. Bd. III, S. 476) und Silberacetat (Baeyer, *B.* **28**, 1590). Man behandelt das Hydrobromid des Dihydrocarvons (S. 375) mit Ag-Acetat, verseift das Reactionsproduct und behandelt das so entstehende Oxytetrahydrocarvon mit Natrium und Alkohol (B., *B.* **28**, 1590). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 112—113° (B., *B.* **29**, 16). Kp_{25}: 167°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. CrO_3 erzeugt 8-Oxytetrahydrocarvon (s. o.).

Actives 1-Oxy-8-Bromtetrahydrocarvon, 8-Brom-p-Menthanol(1)-on(2) $C_{10}H_{17}O_2Br = CH_3.C(OH)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH_2}{CH_2.CH_2}>CH.CBr(CH_3)_2$. *B.* 37 g 1,8-Dibromtetrahydrocarvon (aus l-Dihydrocarvon) (vgl. oben), in 74 g Aether gelöst, werden mit 370 g Natronlauge (D: 1,23) geschüttelt (Baeyer, *B.* **31**, 3211). — Prismen. Schmelzp.: 69—72°. Leicht löslich in Alkohol. Färbt sich an der Luft und riecht dann nach Carvacrol. Durch Einwirkung von methylalkoholischem Kali entsteht Oxycaron (S. 373), durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure Ketoterpin (s. u.).

1,8-Dioxytetrahydrocarvon, actives Ketoterpin, p-Menthandiol(1,8)-on(2) $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3.C(OH)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH_2}{CH_2.CH_2}>CH.C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf 1-Oxy-8-Bromtetrahydrocarvon (s. o.) (B., *B.* **31**, 3214). — *Darst.* Oxycaron (S. 373) wird unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt (B.). — Schmelzp.: 78—80°. Kp_{16}: 163—165°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Eine 37%ige Lösung dreht im Decimeterrohre —32,5°. Wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Carvacrol (Spl. Bd. II, S. 458) verwandelt. Giebt bei der Reduction actives Menthantriol(1,2,8) (Spl. Bd. I, S. 101, Z. 10 v. u.), bei der Einwirkung von HBr in Eisessig actives 1,8-Dibromtetrahydrocarvon (vgl. oben). — $Na.C_{10}H_{17}O_3$. Nadeln. Löslich in Wasser unter Zersetzung.

Ketoterpinoxim $C_{10}H_{19}O_3N = C_{10}H_{18}O_2{:}N.OH$. Sechsseitige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 163° (B., *B.* **31**, 3215).

Ketoterpinsemicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = C_{10}H_{18}O_2{:}N.NH.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzpunkt: 184—185° (B., *B.* **31**, 3215).

8,9-Dioxytetrahydrocarvon *s.* **p-Menthandiol(8,9)-on(2),** *S. 375.*

32a) ***Tetrahydroeucarvon, 1,1,4-Trimethylcycloheptanon(3)*** $CH_3.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2.CH_2}{CO.CH_2.C(CH_3)_2}$. *B.* Durch Reduction von Dihydroeucarvoximjodhydrat (S. 375) mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub und Behandeln des Reductionsproductes mit Natriumdichromat und Eisessig (Baeyer, *B.* **31**, 2071). — Campherähnlich riechendes Oel. Kp_{20}: 108—115°. Wird von Amylnitrit + Salzsäure kaum angegriffen. Bei der Oxy-

dation mit $KMnO_4$ entsteht eine Ketonsäure $C_{10}H_{18}O_3$ (Spl. Bd. I, S. 251) und gem.-Dimethyladipinsäure.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = C_{10}H_8(:N.NH.CO.NH_2)$. Nadeln. Schmelzp.: 191° (B.).

33) ****Thujamenthon, 1,2-Dimethyl-3-Methoäthylcyclopentanon(5)***

$(CH_3)_2CH.CH.CH.CH_3$
| >CH.CH$_3$ (*S. 484—485*). Zur Constitution vgl.: Semmler, *B.* **33**, 277.
$CH_2.CO$

Giebt bei der Oxydation mit Chromsäure eine Ketonsäure $C_{10}H_{18}O_3$ und ein Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$ (Wallach, *B.* **30**, 427).

Ia. Methylfenchylalkohol $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{16}(CH_3).OH$. *B.* Aus d-Fenchon (S. 376) durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid in Aether und darauf folgende Zersetzung mit angesäuertem Wasser (Zelinsky, *B.* **34**, 2883). — Schmelzp.: 51—52°. Kp_{22}: 100° bis 102°. Kp_{760}: 208—209°. $[\alpha]_D$: + 11° (in Alkohol; c = 2,454). Durch Erhitzen mit Oxalsäure entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ (Z., Zelikow, *B.* **34**, 3256).

2. *Angusturaöl $C_{13}H_{24}O$ (*S. 485*). *Ergänzungen s. Spl. zu Bd. III, S. 545.*

C. *Campherarten $C_nH_{2n-4}O$ (*S. 485—514*).

I. *Campherarten $C_{10}H_{16}O$ (*S. 485—512*).

2) ****Gewöhnlicher d- oder Laurineen-Campher*** (*S. 485—501*). Constitution:

CH_2—CH—CH_2
| $CH_3.C.CH_3$ | ***[1,7,7-Trimethyl-Bicyclo[1,2,2]-heptanon(2)]*** (Bredt).
CH_2—$C(CH_3)$.CO

Historisches über die Erkenntniss der Constitution des Camphers, Uebersicht der früher aufgestellten Campherformeln s. bei Aschan, Die Constitution des Camphers (Braunschweig 1903). Erörterungen über die Constitution des Camphers: A., *A.* **316**, 196; Balbiano, *G.* **29** II, 587; Blanc, *A. ch.* [7] **18**, 270; Bouveault, *Ch. Z.* **21**, 761; *Bl.* [3] **19**, 466; **21**, 1016; Cazeneuve, *Bl.* [3] **17**, 202; Kipping, Pope, *Soc.* **71**, 956; Noyes, *B.* **32**, 2290, 2534; **33**, 56; Oddo, *G.* **27** II, 128; Perkin, *Soc.* **73**, 819. — *V.* Im Basilicumöl (Bertram, Walbaum, *Ar.* **235**, 179). Im Sassafrasrindenöl (Power, Kleber, *C.* **1897** II, 42). — *B.* Aus Dicampher (S. 369) bei der Einwirkung von Natrium in Toluollösung (O., *R. A. L.* [5] **6**, 146). Entsteht neben einem Körper vom Schmelzp.: 79° beim Erhitzen von 1-Aminocamphen mit Essigsäureanhydrid (Forster, *Soc.* **79**, 651). Durch Lösen von 1 g 1-Hydroxycamphen (S. 372) in 10 ccm eiskaltem Vitriolöl und Eingiessen der Lösung in Wasser (F., *Soc.* **79**, 652). — Krystallisirt aus niedrig siedendem Benzin und anderen nicht mit Wasser mischbaren, unter 200° siedenden Lösungsmitteln in Pulverform (Schmidt, D.R.P. 87614, 92992; *Frdl.* **IV**, 1309). Aenderung des Schmelzpunktes durch Druck: Hulett, *Ph. Ch.* **28**, 656. Campher löst sich etwas in Wasser, reichlich in conc. Salzsäure (Istrati, Zaharia, *C. r.* **127**, 557; Z., *C.* **1899** II, 308). Dichte der Lösungen in Toluol: Haller, Muller, *C. r.* **130**, 222. Dampfdruck: Allen, *Soc.* **77**, 413. $[\alpha]_D$: + 52,68° in Aethylenchlorid (p = 67,18). Optisches Brechungsvermögen, magnetische Rotation: Perkin, *Soc.* **81**, 309, 317. Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 676. Giebt beim Behandeln mit Caro'schem Reagens (Gemisch von conc. Schwefelsäure, welche mit 1 Mol.-Gew. H_2O versetzt ist, mit $^1/_8$ Gew.-Theil Kaliumpersulfat), Haller's Campholid $C_{10}H_{16}O_2$ und eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_4$ (Baeyer, Villiger, *B.* **32**, 3630). Bei der Oxydation mit Ferricyanalkali entsteht Camphersäure (Étard, *C. r.* **130**, 570). Giebt mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf 200° erhitzt: CH_3J, Isopropyljodid und höhere Alkyljodide neben aromatischen Kohlenwasserstoffen und Naphtenen (Markownikow, Gorbenko, *B.* **30**, 1216). Bei der Reduction mit Natrium und alkoholischen Lösungsmitteln entsteht viel mehr Borneol (S. 337) als Isoborneol (S. 340); mit indifferenten Lösungsmitteln, wie Toluol, Petroläther, Aether, entsteht neben Borneol Isoborneol in grösserer Menge, als in alkoholischer Lösung und ausserdem noch ca. 5% Campherpinakon (S. 370) (Beckmann, *J. pr.* [2] **55**, 35). Durch elektrolytische Reduction in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Quecksilberkathoden entsteht Borneol (Tafel, Schmitz, *Z. El. Ch.* **8**, 288). Campher bildet mit Natrium in Toluollösung eine Dinatriumverbindung, aus welcher in Gegenwart von Luft Dicamphanhexandion (S. 369), Dicampher (S. 369), Camphanoncamphansäure, β-Dicamphandisäure und α-Dicamphandisäureanhydrid entstehen;

bildet mit Natrium in ätherischer Lösung Campherpinakon (ODDO, *G.* **27** I, 203; *R. A. L.* [5] **6**, 226). Wird von conc. Schwefelsäure bei niederer Temperatur wenig angegriffen, gegen 100° dagegen energisch, wobei neben anderen Producten Campherphoron entsteht. Conc. Schwefelsäure bei gleichzeitiger Gegenwart von Essigsäureanhydrid führt in Camphersulfonsäure (S. 363) über (REYCHLER, *Bl.* [3] **19**, 121). Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure bei 105—110° entsteht Carvenon (S. 373) (BREDT, *A.* **314**, 371) und {4-Acetyl-1,2-Xylol (ARMSTRONG, KIPPING, ...)}. Natriumcampher giebt beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in Toluol 1-Benzoyloxy-2-Benzoylcamphen (FORSTER, *Soc.* **79**, 991). Bei der Einwirkung von Cyanchlorid auf Natriumcampher in Toluol und darauf folgender Einwirkung von Natronlauge entsteht eine Säure $CO_2H.C_8H_{14}.CH(CN)_2$ (DUVAL, *Bl.* [3] **25**, 953).

S. 486, Z. 13—11 v. u. streiche den Passus: „Nach Marsh ..... (Schmelzp.: 171°)“.

Bestimmung im Campheröl: LÖHR, *Ch. Z.* **25**, 292.

Kobalticyanhydrat des Camphers $2C_{10}H_{16}O + H_3CO(CN)_6 + 2H_2O$. Weisse Nadeln (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 2694).

***Nitrat des Camphers** (*S. 487, Z. 25 v. o.*) hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O.HNO_3$ (B., V.).

Verbindung von Campher mit Methylmagnesiumjodid und Aether $C_{10}H_{16}O.MgJ(CH_3).(C_2H_5)_2O$. *B.* Aus Campher und Methylmagnesiumjodid in Aether (ZELINSKY, *B.* **34**, 2883). — Rhombische Krystalle. Giebt mit Wasser Methylborneol.

***Semicarbazon des Camphers** $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$ (*S. 487*). *B.* Aus Campher und in besserer Ausbeute aus dem Pernitrosocampher (Hptw Bd. IV, S. 77) mit Semicarbazid (RIMINI, *R. A. L.* [5] **9** I, 212). — Nadeln. Schmelzp.: 245°.

***Verbindungen** $C_{10}H_{16}Cl_2$ **(Dichlorcamphane)** (*S. 488*). *Die im Hptw. Bd. III, S. 488, Z. 5 v. o. als Campherchlorid* $C_{10}H_{16}Cl_2$ *aufgeführte Verbindung von Spitzer ist nach Marsh und Gardner, Soc.* **71**, *288, nicht einheitlich, sondern zerfällt bei der Behandlung mit Petroläther in α- und β-Chlorcamphenhydrochlorid* (s. u.).

a) α-Chlorcamphenhydrochlorid. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 (1¼ Mol.-Gew.) auf Campher (1 Mol.-Gew.) bei niederer Temperatur (BREDT, ROCHUSSEN, MONHEIM, *A.* **314**, 384). — Rhombische (MIERS, BOWMAN) Krystalle. Schmelzp.: 160—163° (B., R., M.). Schmelzp.: 165°. $[\alpha]_D$: —27,7° in Chloroformlösung (M., G.). Wenig löslich in kaltem Petroleumäther. Verliert beim Aufbewahren nicht HCl. Wird durch conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur theils in Carvenon (S. 373) umgewandelt, theils in ein isomeres Dichlorcamphan $C_{10}H_{16}Cl_2$ (Schmelzp.: 187—188°, s. u. sub d) umgelagert (B., R., M.). Mit Zinkstaub + Eisessig entsteht Chlorcamphen (Spl. zu Bd. III, S. 535) (M., G.).

b) β-Chlorcamphenhydrochlorid. $[\alpha]_D$: —13,6° in Chloroformlösung. Leichter löslich in Petroleumäther. Verliert allmählich HCl. Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Chlorcamphen (Spl. zu Bd. III, S. 535) (M., G.).

c) Dichlorcamphan (Gemisch?). *B.* Neben α-Chlorcamphenhydrochlorid (s. o.) durch Einwirkung von PCl_5 (1¼ Mol.-Gew.) auf Campher (1 Mol.-Gew.) bei niederer Temperatur (B., R., M., *A.* **314**, 385). — Schmelzp.: 157—158°. Geht beim Behandeln mit der zehnfachen Gewichtsmenge 90%iger Schwefelsäure leicht theils in Carvenon (S. 373), theils in ein isomeres Dichlorcamphan (Schmelzp.: 187—188°, s. u. sub d) über.

d) Dichlorcamphan. *B.* Neben Carvenon (S. 373) bei der Einwirkung der zehnfachen Menge 90%iger Schwefelsäure auf die Dichlorcamphane vom Schmelzp.: 160—163° und 157—158° (s. o. sub a und c) (B., R., M., *A.* **314**, 386). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 187—188°. Liefert bei langandauernder Einwirkung der zehnfachen Menge 90%iger Schwefelsäure ebenfalls Carvenon.

***Substitutionsproducte des Camphers** (*S. 488—497*). *Bezeichnung des Substitutionsortes:* Man unterscheidet Substitution an der α-, β- oder π-Stelle. Die Substitution an der α- und π-Stelle ist entsprechend dem Schema

```
CH2—CH          CH2(α)
 |  CH3.C.CH3(π)  |
CH2—C(CH3)——CO
```

zu deuten. Der Ort der β-Substitution ist noch ungewiss. Durch Substitution der beiden verschiedenen α-Wasserstoffatome entstehen Stereoisomere; man unterscheidet daher die beiden α-Substitutionsorte als α und α′. (Vgl. hierzu: KIPPING, *Soc.* **67**, 371; **69**, 913; LOWRY, *Soc.* **73**, 570).

***Monochlorcampher** $C_{10}H_{15}OCl$ (*S. 488—489*). b) *„o-β-Chlorcampher“ (*S. 488, Z. 28 v. o.*), α-chlorirter Campher, α-Chlorcampher

```
CH2—CH       CHCl
 |   C(CH3)2   |
CH2—C(CH3)——CO
```
.

$[\alpha]_D^{20}$: $+95,8^0$ in 5%iger Weingeistlösung (LOWRY, *Soc.* **73**, 583). $[\alpha]_D$: $+106,5^0$ in Aethylenchlorid (p = 32,017). Optisches Brechungsvermögen, magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **81**, 310, 318. Wirkt beim Erhitzen mit aromatischen Basen auf letztere theilweise oxydirend unter Farbstoffbildung ein (VITTENET, *Bl.* [3] **17**, 705).

f) Eigentlicher β-Chlorcampher $C_8H_{13}Cl\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}$ (analog constituirt dem eigentlichen β-Bromcampher, s. u.). *B.* Aus Hydroxycamphen (S. 372) und Chlor in Natriumacetat enthaltendem Eisessig (FORSTER, *Soc.* **81**, 272). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: $132,5^0$. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Petroleumäther. $[\alpha]_D^{19}$: $+40,7^0$ (0,5019 g in 25 ccm absolutem Alkohol). Leicht flüchtig mit Dampf, die Dämpfe riechen schwach nach Campher.

*Bromcampher $C_{10}H_{15}OBr$ (*S. 489—490*). a) *„o-Derivat", α-Bromcampher

$$\begin{array}{lcl} CH_2-CH & - & CHBr \\ | & C(CH_3)_2 & | \\ CH_2-C(CH_3) & - & CO \end{array}$$

(*S. 489—490*). Zur Constitution vgl. auch: ODDO, *G.* **27** II, 121.

$[\alpha]_D$: $+145,34^0$ in Aethylenchlorid (p = 43,75). Optisches Brechungsvermögen, magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **81**, 310, 318. Wird durch die Einwirkung von Natrium und darauf von Wasser in die folgenden Verbindungen verwandelt: Dicampher (S. 369), Dicamphanhexandion(1,4) (S. 369), Camphanoncamphansäure, Anhydrid der α-Dicamphandisäure und β-Transdicamphandisäure (O., *G.* **27** I, 150; vgl. D.R.P. 94498; *C.* **1898** I, 295). Giebt beim Kochen in wässerig-alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat das α- und δ-„Campherdioxim" (S. 367) (ANGELICO, *R. A. L.* [5] **9** II, 50; A., MONTALBANO, *G.* **30** II, 300). Giebt bei Einwirkung von P_2O_5 Phosphortribromid (MOUREU, *Bl.* [3] **17**, 552). Bei langem Kochen mit alkoholischem Kali verharzt ein Theil, ein anderer Theil wird zu Campher reducirt (CZERNY, *B.* **33**, 2290).

c) *„β-Bromcampher" von Marsh (*S. 490, Z. 14 v. o.*). Es erscheint fraglich, ob die Verbindung Brom in der β-Stellung enthält (FORSTER, *Soc.* **81**, 266).

f) Eigentlicher β-Bromcampher

$$\begin{array}{lcl} CH_2-CH & - & CH_2 \\ | & C(CH_3)_2 & | \\ CHBr-C(CH_3) & - & CO \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{lcl} CH_2-CH & - & CH_2 \\ | & C(CH_3)_2 & | \\ CH_2-C(CH_2Br) & - & CO \end{array}.$$

B. Man fügt zu einer Lösung von 1-Hydroxycamphen (S. 372) (25 g) in 400 ccm Eisessig, welcher Natriumacetat (25 g) enthält, eine Lösung von Brom (26,5 g) in Eisessig (100 ccm) unter Kühlung (F., *Soc.* **81**, 269). Durch Erhitzen des Bromids der REYCHLER'schen kryst. Camphersulfonsäure (S. 363) (ARMSTRONG, LOWRY, *P. Ch. S.* Nr. 243). — Prismen (aus Petroleumäther oder Alkohol). Schmelzp.: 79^0. $[\alpha]_D$: $+18^0$ in 3,3%iger Acetonlösung (A., L.). Schmelzp.: 78^0. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig. $[\alpha]_D^{20}$: $+16,2^0$ (0,5014 g in 25 ccm Chloroform); $+19,1^0$ (0,5012 g in 25 ccm absolutem Alkohol) (F). Mit Dampf leicht flüchtig. Liefert bei der Oxydation β-Bromcamphersäure (A., L.). Beständig gegen rauchende Bromwasserstoffsäure und conc. Schwefelsäure. Geht beim Erhitzen mit Brom in α,β-Dibromcampher (Schmelzp.: 114^0) (S. 357) über. Bei Reduction mit Zink und Eisessig entsteht Campher. Alkoholische Kalilauge wandelt in α-Campholensäure um (F.).

*Dibromcampher $C_{10}H_{14}OBr_2$ (*S. 490—491*). a) *„α-Dibromcampher", α,α'-Dibromcampher

$$\begin{array}{lcl} CH_2-CH & - & CBr_2 \\ | & C(CH_3)_2 & | \\ CH_2-C(CH_3) & - & CO \end{array}$$

(*S. 490—491*). Schmelzp.: 60^0. $[\alpha]_D^{20}$: $+40^0$ (fast unabhängig vom Lösungsmittel und Concentration) (LOWRY, *Soc.* **73**, 587). $[\alpha]_D$: $+42,067^0$ in Aethylenchlorid (p = 34,292). Optisches Brechungsvermögen, magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **81**, 311, 318. Nicht in Stereoisomere spaltbar (L.). Liefert bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure Camphoronsäure (Spl. Bd. I, S. 408) und Homocamphoronsäure (Spl. Bd. I, S. 413), aber keine Isocamphoronsäure, ferner Dibromcampholid (Spl. Bd. I, S. 216), eine Nitroverbindung $C_{10}H_{14}O_6N_2$ (s. u.), etwas Bromnitrocampher (S. 359) und das Lacton einer Säure $C_{10}H_{16}O_4$ (Spl. Bd. II, S. 1024)) (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **77**, 311). Beim Erhitzen mit Silber-Nitrat, -Acetat oder -Oxyd in Eisessig oder Alkohol entsteht unter anderen Producten Bromcamphorensäure (Spl. Bd. I, S. 215) (LA., *P. Ch. S.* Nr. 212; *Soc.* **75**, 1134). Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat entsteht Homocamphoronsäure, sowie die Nitroverbindung $C_{10}H_{14}O_6N_2$ (s. u.) (LA., CH., *P. Ch. S.* Nr. 212; *Soc.* **75**, 992). Liefert bei Einwirkung von Natrium in ätherischer Lösung α-Bromcampher (s. o.) und eine Verbindung $(C_{10}H_{15}OBr)_2$ vom Schmelzp.: 128—129^0, welche leicht HBr abgiebt (ODDO, *G.* **27** II, 124).

Verbindung $C_{10}H_{14}O_6N_2$. (Wahrscheinlich ein Dinitrolacton $C_{10}H_{14}(NO_2)_2O_2$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure (D: 1,42) auf α-Dibromcampher (s. o.) mit oder ohne Gegenwart von Silbernitrat (neben sauren Producten) (LA., CH., *Soc.* **75**, 993; **77**, 312). — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 93—94°. Löst sich in Aetzalkalien unter Abspaltung von salpetriger Säure.

b) *„β-Dibromcampher“, α,β-Dibromcampher (*S. 491, Z. 7 v. o.*). *B.* Durch Erhitzen von α-Bromcampher-α'-Sulfobromid (S. 364) (ARMSTRONG, LOWRY, *P. Ch. S.* Nr. 242). — Schmelzp.: 113° (L., *Soc.* **73**, 588). $[\alpha]_D$: +104,167° in Aethylenchlorid (p = 25,812). Optisches Brechungsvermögen, magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **81**, 311, 318. Nicht in Stereoisomere spaltbar (L.). Bei der Einwirkung von HNO_3 entsteht neben {Dibromnitrocampher} (Hptw. Bd. III, S. 495) eine β-Bromcamphersäure und Tribromcampher (s. u.) (A., L., *P. Ch. S.* Nr. 242).

c) *$\alpha\pi$-Dibromcampher (*S. 491*). *B.* Beim Kochen von $\alpha\alpha'\pi$-Tribromcampher u.) mit starker Kalilauge (LAPWORTH, *Soc.* **75**, 574).

Tribromcampher $C_{10}H_{13}OBr_3$ (*anscheinend identisch mit der im Hptw. Bd. III, S. 491 aufgeführten Verbindung*). *B.* Bei der Einwirkung von HNO_3 auf α,β-Dibromcampher (s. o.) (ARMSTRONG, LOWRY, *P. Ch. S.* Nr. 242). — Schmelzp.: 66°. $[\alpha]_D$: +2° in 2,5%iger Acetonlösung.

$\alpha\alpha'\pi$-Tribromcampher $C_{10}H_{13}OBr_3 = C_8H_{13}Br<\overset{CBr_2}{\underset{CO}{\vdots}}$. *B.* $\alpha\alpha'$-Dibromcampher-π-Sulfobromid (S. 365) wird in kleinen Portionen schnell auf 210° erhitzt (LAPWORTH, *Soc.* **75**, 573). Aus $\alpha\pi$-Dibromcampher (s. o.) und Brom bei 120° (LA.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 69—70°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Petroleumäther. Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht $\alpha\pi$-Dibromcampher (s. o.).

*Chlorbromcampher $C_{10}H_{14}OClBr$ (*S. 491*). a) *β-Brom-α-Chlorcampher (*S. 491, Z. 23 v. u.*). *B.* Aus α-Chlorcampher (S. 354) durch Erhitzung mit Brom auf 120° (LOWRY, *Soc.* **73**, 587). Beim Erhitzen von α-Chlorcampher-α'-Sulfobromid (S. 363) (ARMSTRONG, L., *P. Ch. S.* Nr. 242). — Schmelzp.: 98°. $[\alpha]_D^{15}$: +42,0° in 5%iger Benzol-Lösung, +69,8° in 5%iger Chloroform-Lösung. Nicht in Stereoisomere spaltbar.

b) *α,α-Chlorbromcampher $C_8H_{14}<\overset{CClBr}{\underset{CO}{\vdots}}$ (*S. 491, Z. 13 v. u.*). Ist in zwei Stereoisomere — α-Chlor-α'-Bromcampher und α-Brom-α'-Chlorcampher (s. u.) — getrennt (L., *Soc.* **73**, 574).

α) α-Chlor-α'-Bromcampher $C_8H_{14}<\overset{C<^{Br}_{Cl}}{\underset{CO}{\vdots}}$. *B.* Neben der stereoisomeren Verbindung (s. u.) aus α-Bromcampher (S. 356) durch Sulfurylchlorid und aus α-Chlorcampher (S. 355) durch Brom (L., *Soc.* **73**, 577). — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 61°. $[\alpha]_D$: +10° in Chloroform. Weniger löslich als die stereoisomere Verbindung und ihr isomorph. Giebt durch Reduction α-Chlorcampher.

β) α-Brom-α'-Chlorcampher $C_8H_{14}<\overset{C<^{Cl}_{Br}}{\underset{CO}{\vdots}}$. *B.* Entsteht neben der stereoisomeren Verbindung (α-Chlor-α'-Bromcampher, s. o.) beim Erhitzen von Sulfurylchlorid mit α-Bromcampher auf 130° und bei Behandlung von α-Chlorcampher mit Brom auf dem Wasserbade (L., *Soc.* **73**, 577). — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 55°. $[\alpha]_D$: < 64° in Chloroform. Leichter löslich als die isomere Verbindung und ihr isomorph. Giebt durch Reduction α-Chlorcampher.

c) β-Chlor-α-Bromcampher $C_8H_{13}Cl<\overset{CHBr}{\underset{CO}{\vdots}}$. *B.* Aus β-Chlorcampher (Schmelzpunkt: 132,5° vgl. S. 356) und Brom durch Erhitzen (FORSTER, *Soc.* **81**, 273). — Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 101°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +126,5° (0,5021 g in 25 ccm Chloroform).

Chlordibromcampher $C_{10}H_{13}OClBr_2$. a) $\beta\alpha'$-Dibrom-α-Chlorcampher $C_8H_{13}Br<\overset{C<^{Br}_{Cl}}{\underset{CO}{\vdots}}$. *B.* Neben der stereoisomeren Verbindung (S. 358) durch Erhitzen von α-Chlorcampher (S. 355) mit überschüssigem Brom im geschlossenen Rohre (LOWRY, *Soc.* **73**, 584). — Ein Gemisch mit der stereoisomeren Verbindung schmilzt bei 81° und zeigt $[\alpha]_D$: +43,016° in Aethylenchlorid (p = 36,668). Optisches Brechungsvermögen, magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **81**, 311, 318.

b) βα-Dibrom-α'-Chlorcampher $C_8H_{13}Br<\overset{C<^{Cl}_{Br}}{\underset{CO}{\vdots}}$. *B.* Neben einer stereoisomeren Verbindung (vgl. S. 357) durch Erhitzen von Chlorcampher mit überschüssigem Brom im geschlossenen Rohre (L., *Soc.* **73**, 584). — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 84°. $[\alpha]_D^{16}$: + 51,3° in 5%iger Chloroform-Lösung. Weniger löslich als die stereoisomere Verbindung.

*Nitrosocampher $C_{10}H_{15}O_2N$ (*S. 492*). a) *Die im Hptw. Bd. III, S. 492, Z. 15—23 v. o. als Nitrosocampher aufgeführte Verbindung von Cazeneuve ist Pseudonitrocampher-Anhydrid (s. unten), daher hier zu streichen* (Lowry, *Soc.* **73**, 997).

*α-Nitrocampher $C_{10}H_{15}O_3N = C_8H_{14}<\overset{CH.NO_2}{\underset{CO}{\vdots}}$ (*S. 492—493*). *Die im Hptw. sub a und sub b aufgeführten Verbindungen sind identisch* (vgl. Lowry, *Soc.* **73**, 987, 991).
B. Aus den stereoisomeren αα-Chlornitro- und Bromnitro-Camphern (S. 359) entsteht bei der Reduction durch das Zinkkupferpaar stets der gleiche Nitrocampher (L., *Soc.* **73**, 991). Aus α,α-Bromnitrocampher und Phenylhydrazin; Ausbeute: 84% der Theorie (Forster, *P. Ch. S.* Nr. 252). — *Darst.* Durch Reduction von rohem Bromnitrocampher (L., *Soc.* **73**, 995). — Schmelzp.: 102°. $[\alpha]_D^{15}$: —104° (Endwerth) in 5%iger Benzol-Lösung (L., *Soc.* **73**, 991). Schmelzp.: 103°. $[\alpha]_D$: —123,8° in Benzol (F.). $[\alpha]_D$: +19,47° in Aethylenchlorid (p = 49,873). Optisches Brechungsvermögen, magnetische Rotation: Perkin, *Soc.* **81**, 313, 317. Zeigt Mutarotation; über die Abhängigkeit derselben von der Art des Lösungsmittels, Concentration, Temperatur u. s. w. vgl.: L., *Soc.* **75**, 215. Giebt beim Erhitzen auf dem Wasserbade das Anhydrid des Pseudonitrocamphers (s. u.) (L.). Giebt mit salpetriger Säure eine rasch in Grün und Gelb übergehende Färbung; das entstandene Oel liefert beim Erwärmen Campherchinon (S. 370). Durch Kochen mit conc. Salzsäure oder durch Einleiten von HCl in die ätherische Lösung entsteht das Campherhydroximsäureanhydrid (s. u), durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkalische Lösung das Benzoylderivat (s. u.) desselben.

Anhydrid des Pseudonitrocamphers $C_{20}H_{28}O_5N_2 = \left[C_8H_{14}<\overset{C<^{N-}_{O}}{\underset{CO}{\vdots}}\right]_2O$. *B.* Durch Erhitzen des Nitrocamphers (s. o.) auf dem Wasserbade (L., *Soc.* **73**, 991; vgl. Cazeneuve, *Bl.* [3] **1**, 558). — Schmelzp.: 190° (unter Zersetzung). $[\alpha]_D^{21}$: +187° in 5%iger Benzol-Lösung; +167° in 5%iger Chloroform-Lösung (L.). $[\alpha]_D$: +132,84° in Aethylenchlorid (p = 15,959). Magnetische Rotation: 19,712 (t 14,9°) (P., *Soc.* **81**, 313). Durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder durch Erhitzen auf 190° entsteht Campherchinon (S. 370), durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht Camphersäure (Spl. Bd. I, S. 341).

*Camphonitrophenol $C_{10}H_{15}O_3N$ (*im Hptw. Bd. III, S. 493, Z. 18 v. u. infolge Druckfehlers als Camphonitrosophenol aufgeführt*) *ist als* **Campherhydroximsäureanhydrid (Camphoryloxim)** $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C(:N.O.H)\\CO\end{smallmatrix}>O$ *erkannt* (L., *Soc.* **73**, 999). *B.* Durch Einleiten von HCl in die ätherische Lösung des Nitrocamphers (s. o.) (L.). Aus Hydroxylamin und Camphersäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 342) (L., *Soc.* **73**, 1003; vgl. Errera, *G.* **24** II, 342). — Rhombische (La Valle, *G.* **24** II, 342) Krystalle. Schmelzp.: 225—226° (E.); 223° (L.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, unlöslich in CS_2 und Ligroïn. $[\alpha]_D^{14}$: +7,0° in 5%iger Chloroform-Lösung (L.). $[\alpha]_D$: +14,09° in Aethylenchlorid (p = 44,319). Optisches Brechungsvermögen, magnetische Rotation: P., *Soc.* **81**, 314, 318. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv violettroth gefärbt. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 140° entsteht Camphersäure (Spl. Bd. I, S. 341) und Hydroxylamin. — $Na.C_{10}H_{14}O_3N$ (bei 120°). Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — $Cu.C_{10}H_{15}O_4N + 2H_2O$. Grüner, flockiger Niederschlag, erhalten aus dem Natriumsalze mit $CuSO_4$ + 1 Mol.-Gew. NaOH. Beim Verdunsten des Filtrates von diesem Niederschlag scheidet sich ein grünes Salz $Cu.C_{10}H_{15}O_4N + H_2O$ aus.

*Acetylcamphoryloxim $C_{12}H_{17}O_4N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C(:N.O.C_2H_3O)\\CO\end{smallmatrix}>O$ (*S. 494, Z. 4 v. o.*). *B.* Aus Nitrocampher (s. o.) oder aus Campherhydroximsäureanhydrid (s. o.) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (L., *Soc.* **73**, 999). — Schmelzp.: 115°. $[\alpha]_D^{21}$: +6,7° in 5%iger Chloroform-Lösung.

*Benzoylcamphoryloxim $C_{17}H_{19}O_4N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C(:N.O.C_7H_5O)\\CO\end{smallmatrix}>O$ (*S. 494, Z. 8 v. o.*). *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nitrocampher (s. o.) oder auf Campherhydroximsäureanhydrid (s. o.) in alkalischer Lösung (L., *Soc.* **73**, 999). — Schmelzp.: 138°. $[\alpha]_D^{15}$: +9,3° in 5%iger Chloroform-Lösung.

*Chlornitrocampher $C_{10}H_{14}O_3NCl = C_{10}H_{14}Cl(NO_2)O$ (*S. 494*). a) *α,α-Chlor-nitrocampher $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C<\begin{smallmatrix}Cl\\NO_2\end{smallmatrix}\\ \vdots \\ CO\end{smallmatrix}$ (*S. 494, Z. 30 v. o.*). α) *α-Chlor-α'-Nitrocampher (*S. 494, Z. 30 v. o.*). *B.* Entsteht ausschliesslich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf α-Chlorcampher (S. 355) und neben der stereoisomeren Form (α'-Chlor-α-Nitrocampher, s. u.) bei der Behandlung von α-Nitrocampher (S. 358) mit Chlor (Lowry, *Soc.* **73**, 988). — Schmelzp.: 95°. $[\alpha]_D^{20}$: $-4{,}8°$ in 10%iger Chloroform-Lösung, $-39{,}2°$ in 10%iger Benzol-Lösung (L.). $[\alpha]_D$: $+6{,}924°$ in Aethylenchlorid (p = 43,803). Optisches Brechungsvermögen, magnetische Rotation: Perkin, *Soc.* **81**, 314, 317.

β) α'-Chlor-α-Nitrocampher. *B.* Aus Chlor und α-Nitrocampher (S. 358) (L., *Soc.* **73**, 990). — Schmelzp.: 132°. $[\alpha]_D^{20}$: $+13°$ in 4%iger Chloroform-Lösung. $[\alpha]_D^{19}$: $+19°$ in 3%iger Benzol-Lösung. In verdünntem Alkohol weniger löslich als die stereoisomere Verbindung (s. o.).

b) *Die im Hptw. an dieser Stelle (S. 494, Z. 24 v. u.) als β-Derivat aufgeführte Substanz war nicht einheitlich* (L., *Soc.* **73**, 989).

Die *Verbindungen $C_{30}H_{43}O_{11}N_3Cl_2$ (*S. 494, Z. 18 v. u.*) *und* $C_{30}H_{43}O_{11}N_3Br_2$ (*S. 494, Z. 15 v. u.*) *von Schiff sind zu streichen* (L., *Soc.* **73**, 989).

*Bromnitrocampher $C_{10}H_{14}O_3NBr$ (*S. 494—495*). a) *α,α-Bromnitrocampher $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C<\begin{smallmatrix}Br\\NO_2\end{smallmatrix}\\ \vdots \\ CO\end{smallmatrix}$ (*S. 494*). Bei der Einwirkung von alkoholischem $AgNO_3$ entsteht Campherchinon (S. 370). Phenylhydrazin erzeugt Nitrocampher (S. 358) (Forster, *P. Ch. S.* Nr. 252).

α) *α-Brom-α'-Nitrocampher (*S. 494, Z. 9—3 v. u.*). *B.* Entsteht ausschliesslich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf α-Bromcampher (S. 356) und neben der stereoisomeren Form (α'-Brom-α-Nitrocampher, s. u.) bei der Einwirkung von Brom auf Nitrocampher (S. 358) (Lowry, *Soc.* **73**, 988). — Schmelzp.: 107°. $[\alpha]_D^{20}$: $-22°$ in 10%iger Chloroform-Lösung, $-50°$ in 10%iger Benzol-Lösung (L.). Optisches Brechungsvermögen, magnetische Rotation: Perkin, *Soc.* **81**, 314, 317.

β) α'-Brom-α-Nitrocampher. *B.* Aus Brom und α-Nitrocampher (S. 358) (L., *Soc.* **73**, 989). — Schmelzp.: 106°. $[\alpha]_D$: $+53°$ in $0{,}5\%$iger Chloroform-Lösung. In verdünntem Alkohol löslicher als die stereoisomere Verbindung (s. o.).

b) *π-Brom-α-Nitrocampher $C_8H_{13}Br<\begin{smallmatrix}CH(NO_2)\\ \vdots \\ CO\end{smallmatrix}$ (*S. 494—495*). Die bei 142° schmelzende *orthorhombische Form ist nach Lowry (*Soc.* **75**, 223) die Pseudonitroform. $[\alpha]_D$: $+188°$ (Anfangswerth) in $3{,}3\%$iger Benzollösung. — Die bei 108° schmelzende *tetragonale Modification ist die normale Form. $[\alpha]_D$: $-51°$ (Anfangswerth) in $3{,}3\%$iger Benzollösung. — Die *bei 126° schmelzende Modification ist ein Gemenge von normaler und Pseudoform.

Ueber die Mutarotation vgl.: L., *Soc.* **75**, 223. $[\alpha]_D$: $-38°$ (Endwerth) in $3{,}3\%$iger Benzollösung für beide Modificationen. Beide Modificationen geben mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung die gleiche Färbung.

d) *β*-Bromnitrocampher $C_8H_{13}Br<\begin{smallmatrix}CH.NO_2\\ \vdots \\ CO\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Reduction von α,β-Dibromnitrocampher (Hptw. Bd. III, S. 495, sub a) (Armstrong, L., *P. Ch. S.* Nr. 242). — Prismen aus Alkohol. Erweicht bei 100°, schmilzt bei 112°; nach dem Wiedererstarren schmilzt die Verbindung scharf bei 100°. Zeigt Multirotation.

S. 495, Z. 29 v. o. statt: „α-Dibromcampher" lies: „α,β-Dibromcampher".

*Aminocampher $C_{10}H_{17}ON$ (*S. 495—496*). a) „*β-Derivat", α-Aminocampher

$$\begin{array}{l} CH_2-CH\quad\;\; CH.NH_2 \\ \;|\qquad\; C(CH_3)_2 \quad | \\ CH_2-C(CH_3)-CO \end{array}$$

(*S. 495—496*). *Die *Verbindungen aus Nitrocampher und aus Isonitrosocampher sind identisch.* *B.* Durch Reduction von Azocamphanon (S. 370) mit Zinkstaub und Eisessig (Oddo, *G.* **27** II, 120). — *Darst.* Aus Isonitrosocampher (Hptw. Bd. III, S. 492) durch Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge (Duden, Pritzkow, *B.* **32**, 1539). — Schmelzp.: 226—228° (unter Zersetzung) (O.). Wandelt sich bei längerem Stehen, rascher beim Erhitzen auf 100° in Dihydrodicamphenpyrazin (Anhydrobisaminocampher) $C_{20}H_{30}N_2$ um (D., P., *A.* **307**, 208). Geht durch Reduction mit Natrium in siedendem Alkohol in α-Aminoborneol (S. 338) (D., Macintyre, *B.* **31**, 1902), mit Natrium und feuchtem Aether in β-Aminoborneol (S. 338) (D., M., *A.* **313**, 59) über. Beim Erhitzen

mit Aethylenoxyd auf 100° entsteht je nach der Menge des Oxyds Oxäthylaminocampher (vgl. unten das Anhydrid) oder Bisoxäthyl-Aminocampher (s. u.). Verbindet sich mit Aldehyden und β-Ketonverbindungen; die Derivate der letzteren lassen sich zu Camphenpyrrolverbindungen condensiren (D., TREFF, *A.* **313**, 25). Physiologische Wirkung: LO MONACO, O., *R. A. L.*, [5] **6** II, 147. — Jodhydrat. Nadeln. Schmelzp.: 252—253° (unter Zersetzung) (D., P.). — Saures Oxalat. Blättchen. Schmelzp.: 194°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser (D., P.). — Pikrat. Nadeln. Zersetzt sich bei 191° (D., P.).

Ergänzungen zu *Azocamphanon (*S. 495, Z. 4 v. u.*) *s. S. 370—371.*

*Phenylhydrazid des Azocamphanons (*S. 495, Z. 2 v. u.*) *s. Spl. zu Bd. IV, S. 796.*

Monomethylaminocampher $C_{11}H_{19}ON = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH.NH.CH_3\\CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Aminocampher (S. 359) und CH_3J (neben Dimethylaminocampher, s. u.) (D., P., *B.* **32**, 1541; KNORR, D.R.P. 105498; *C.* **1900** I, 737). — Im Kältegemisch erstarrendes Oel. Kp_{746}: 241°. — Chlorhydrat. Prismen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 228° (unter Zersetzung). — Jodhydrat. Prismen. Schmelzp.: 201—202°. — Saures Oxalat. Schmelzp.: 191°. — Pikrat $C_{11}H_{19}ON.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 187°.

Nitrosamin des Monomethylaminocamphers $C_{11}H_{18}O_2N_2 = C_{10}H_{15}O.N(NO).CH_3$. Sechsseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 78° (D., P., *B.* **32**, 1541).

Dimethylaminocampher $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{15}O.N(CH_3)_2$. Farblose Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 37°. Kp_{745}: 242—243° (D., P., *B.* **32**, 1542). — Chlorhydrat. Sechsseitige Prismen. Schmelzp.: 220—222°. — Jodhydrat. Prismen. Schmelzp.: 243°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{12}H_{21}NO.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 213°.

Trimethylammoniumcampher $C_{13}H_{25}O_2N = C_{10}H_{15}ON(CH_3)_3(OH)$. — $(C_{13}H_{24}ONCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. Zersetzt sich bei 228° (D., P., *B.* **32**, 1543).

Anhydrid der Enolform des Oxäthylaminocamphers, Camphenmorpholin

$$C_{12}H_{19}ON = \begin{array}{l}CH_2—CH——C.NH.CH_2\\ \quad\; C(CH_3)_2 \qquad\quad |\\ CH_2—C(CH_3)—C.O.CH_2\end{array}$$

. *B.* Aus dem Einwirkungsproducte von Aethylenoxyd (Spl. Bd. I, S. 114), auf Aminocampher (S. 359) durch Destillation in geringer Ausbeute (D., *A.* **307**, 193; K., D.R.P. 105498; *C.* **1900** I, 737). — Oel von intensivem eigenthümlich süsslichem Geruch. Kp_{751}: 241—243°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Alkalisch reagirende Base. Reducirt FEHLING'sche Lösung nicht. — Pikrat $C_{12}H_{19}NO.C_6H_3O_7N_3$. Prismen aus Alkohol. Zersetzt sich bei 196—198°.

Bisoxäthyl-Aminocampher $C_{14}H_{25}O_3N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH.N(CH_2.CH_2.OH)_2\\CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Aminocampher (1 Mol.-Gew.) (S. 359), Aethylenoxyd (2 Mol.-Gew.) (Spl. Bd. I, S. 114) und etwas Aether bei 100—110° (D., *A.* **307**, 191). — Oel, das auch im Kältegemisch nicht erstarrt. Ziemlich löslich in kaltem Wasser; scheidet sich beim Erhitzen als Oel ab. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Reducirt heisse FEHLING'sche Lösung. Das Jodmethylat ist ölig. Geht bei der Destillation oder beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Oxäthylcamphenmorpholin (s. u.) über. — Pikrat $C_{14}H_{25}O_3N.C_6H_3O_7N_3$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 139—140°.

Anhydrid der Enolform, Oxäthyl-Camphenmorpholin $C_{14}H_{23}O_2N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C.N(CH_2.CH_2.OH).CH_2\\C.O——————CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Bisoxäthyl-Aminocampher (s. o.) durch Destillation oder Erhitzen mit verdünnten Säuren (D., *A.* **307**, 191). — Schwach gelbliches Oel, das im Kältegemisch nicht erstarrt. Kp_{70}: 205—210°. Kp_{240}: 240°. Mit Wasserdampf langsam flüchtig. Reagirt nicht mit FEHLING'scher Lösung. — Jodhydrat. Blättchen. Schmelzp.: 169—170°. — Pikrat $C_{14}H_{23}O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 127°.

Methyl-Oxäthyl-Aminocampher $C_{13}H_{23}O_2N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH.N(CH_3).CH_2.CH_2.OH\\CO\end{smallmatrix}$. *B.* Glatt aus Monomethylaminocampher (s. o.) und Aethylenoxyd (Spl. Bd. I, S. 114) bei 100° (D., *A.* **307**, 195). — Geruchloses, dickes Oel. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Beim Erhitzen mit Säuren oder durch Destillation entsteht Methylcamphenmorpholin (s. u.).

Anhydrid der Enolform, Methyl-Camphenmorpholin $C_{13}H_{21}ON = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C.N(CH_3).CH_2\\C.O———CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Methyloxäthylaminocampher (s. o.) beim Erhitzen mit Säuren oder durch Destillation (D., *A.* **307**, 195). — Oel von intensivem, süsslichen Geruch. Kp_{753}: 240—241°. Gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich. FEHLING'sche Lösung wird nicht verändert. Natrium und siedender Alkohol reduciren zu Methylcamphanmor-

pholin (s. u.). — Pikrat $C_{13}H_{21}ON.C_6H_3O_7N_3$. Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 208° (unter Zersetzung). — Chloroplatinat. Vierseitige Doppelpyramiden. Schmelzp.: 204° bis 205°. — Das Jodmethylat bildet Säulen (aus Alkohol-Aether) vom Schmelzp.: 194°.

Methyl-Camphanmorpholin $C_{13}H_{23}ON = C_8H_{14}\langle\begin{matrix}CH.N(CH_3).CH_2\\ \vdots \qquad\qquad \vdots\\ CH.O \qquad\quad CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus Methylcamphenmorpholin (S. 360) durch Natrium und siedenden Alkohol (D., *A.* **307**, 197). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 101°. Kp: 252—254°. In organischen Mitteln und heissem Wasser leicht löslich. — Pikrat. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 195°. — Das Jodmethylat bildet quadratische Blättchen aus Wasser, die sich bei 250° spalten.

***Formylaminocampher** $C_{11}H_{17}O_2N = C_{10}H_{15}O.NH.CHO$ (*S. 496*). Schmelzp.: 87° (aus Benzol und Ligroïn) (Manasse, *B.* **31**, 3260).

***Acetylaminocampher** $C_{12}H_{19}O_2N = C_{10}H_{15}O.NH.C_2H_3O$ (*S. 496*). Schmelzp.: 121° bis 122° (aus Benzol) (M., *B.* **31**, 3260).

Acetylmonomethylaminocampher $C_{13}H_{21}O_2N = C_{10}H_{15}O.N(CH_3).C_2H_3O$. Farblose Blättchen. Schmelzp.: 105° (Duden, Pritzkow, *B.* **32**, 1541).

Harnstoff des Methylaminocamphers $C_{12}H_{20}O_2N_2 = C_{10}H_{15}O.N(CH_3).CO.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorhydrat des Monomethylaminocamphers (S. 360) und CONK (D., P., *B.* **32**, 1542). — Rechteckige Tafeln. Schmelzp.: 185°.

S. 496, Z. 20 v. o. statt: „878" lies: „778".

Anhydroacetessigesteraminocampher $C_{16}H_{25}O_3N = CH_3.C(:N.C_{10}H_{15}O).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Aminocampher (S. 359) und Acetessigester in Gegenwart von etwas Aether (D., Treff, *A.* **313**, 46). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 58°. In organischen Mitteln sehr leicht löslich. Mineralsäuren spalten in die Componenten. Natriumäthylat und siedender Alkohol liefern 2-Methylcamphenpyrrolcarbonsäure(3)-Aethylester (Spl. zu Bd. IV, S. 215).

***Benzoylaminocampher** $C_{17}H_{21}O_2N = C_{10}H_{15}O.NH.CO.C_6H_5$ (*S. 496*). Schmelzp.: 141° (aus Benzol) (M., *B.* **31**, 3260).

Anhydroacetylacetonaminocampher $C_{15}H_{23}O_2N = CH_3.C(:N.C_{10}H_{15}O).CH_2.CO.CH_3$. *B.* Aus Aminocampher (S. 359) und Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 530) in Gegenwart von etwas Aether unter starker Wärmeentwickelung (D., T., *A.* **313**, 32). — Nadeln aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 88°. Unlöslich in Wasser. Wandelt sich durch Natriumäthylat in die isomere, aldolisirte Verbindung (s. u.) um.

Aldolisirter Anhydroacetylacetonaminocampher $C_{15}H_{23}O_2N =$

$$\begin{matrix}CH_2-C(CH_3)-C(OH).CH.CO.CH_3\\ |\qquad\quad C(CH_3)_2 \qquad |\\ CH_2-CH\text{———}CH.N:C.CH_3\end{matrix}$$

. *B.* Aus Anhydroacetylacetonaminocampher (s. o.) durch Natriumäthylat in Alkohol beim Stehen (D., T., *A* **313**, 33). — Hexagonale Blättchen aus Benzol. In den meisten Mitteln leicht löslich. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Geht bei 120° oder beim Kochen mit Alkohol in Methylacetylcamphenpyrrol (Spl. zu Bd. IV, S. 215) über.

Anhydrobenzoylacetonaminocampher $C_{20}H_{25}O_2N = CH_3.C(:N.C_{10}H_{15}O).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Aminocampher (S. 359) und Benzoylaceton (S. 207) auf dem Wasserbade (D., T., *A.* **313**, 56). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 111°. In organischen Mitteln, ausser Ligroïn, leicht löslich. Wird durch Natriumäthylat in 2-Methyl-3-Benzoylcamphenpyrrol (Spl. zu Bd. IV, S. 215) übergeführt.

c) *Isoaminocampher (*S. 496, Z. 30 v. u.*). *B.* Aus Campheroxim beim Erhitzen mit Mineralsäuren (Tiemann, *B.* **30**, 321). — Kp_{10}: 120°. Kp_{25}: 133—135°. D^{20}: 0,99855. n_D: 1,48128. Besitzt nur schwach toxische Wirkung. Bläut Lakmus und zieht CO_2 an der Luft an. Reducirt weder Fehling'sche Lösung, noch ammoniakalische Silberlösung. Giebt die Isonitrilreaction. Lagert sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zu Dihydrocampholenimid (Spl. Bd. I, S. 757) um. Durch lange Einwirkung von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Oxydihydrocampholenamid (Spl. Bd. I, S. 756), durch Erhitzen mit Wasser Dihydrocampholenlacton (Spl. Bd. I, S. 250) — $C_{10}H_{17}ON.HCl$. Schmelzp.: 89°. Giebt beim vorsichtigen Erhitzen in wässeriger Lösung β-Campholensäureamid (Spl. Bd. I, S. 708). — $(C_{10}H_{17}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle. — $C_{10}H_{17}ON.HCl.AuCl_3$. Rothgelbe Krystalle. Löslich in Aether. — Oxalat. Schmelzp.: 145°.

Dimethylisoaminocampher $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{15}O.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von JCH_3 auf Isoaminocampher (s. o.) (T., *B.* **30**, 323). — Intensiv riechendes Oel. Kp: 268—274° (unter theilweiser Zersetzung). Erstarrt bei niederer Temperatur zu Nadeln. Giebt beim Erhitzen mit Wasser Dimethylamin (Spl. Bd. I, S. 598) und Dihydrocampholenlacton (Spl. Bd. I, S. 250). — Chlorhydrat. Schmelzp.: 140°. — $(C_{12}H_{21}ON.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln. — $C_{12}H_{21}ON.HJ$. Gelbe Krystalle.

*__Camphimid__ $C_{10}H_{15}N$ (*S. 496, Z. 10 v. u.*) *von Schiff ist unreines Dihydrodicamphenpyrazin* (Spl. zu Bd. IV, S. 944), *daher hier zu streichen*; vgl.: Duden, Pritzkow, *A.* **307**, 208. *Desgleichen sind zu streichen die Artikel* „**Diazocampher**", „**Dehydrocampher**" *und* „**Dicamphorilimid**" (*S. 496, Z. 6 v. u. bis S. 497, Z. 4 v. o.*).

Diazocampher *s. Hptw. Bd. III, S. 495, Z. 8 v. u.*

*__Cyancampher__ $C_{11}H_{15}ON = C_{10}H_{15}(CN)O$ (*S. 497*). *Darst.*: Lapworth, *Soc.* **77**, 1058. — Ist dimorph.

Chlorcyancampher $C_{11}H_{14}ONCl = C_{10}H_{14}Cl(CN)O$. *B.* Aus Cyancampher (s. o.), gelöst in Natronlauge, und Hypochlorit (Lapworth, *Soc.* **77**, 1059). — Nadeln oder Prismen aus Benzol. Ist dimorph. Schmelzp.: 98—100°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Petroleumäther, sonst leicht löslich. Liefert mit alkoholischer Kalilauge Homocamphersäure (Spl. Bd. I, S. 346), mit wässeriger Kalilauge Homocampheramidsäure (Spl. Bd. I, S. 783, Z. 1 v. o.).

*__Bromcyancampher__ $C_{11}H_{14}ONBr = C_{10}H_{14}Br(CN)O$ (*S. 497*). *B.* Aus Cyancampher (s. o.), gelöst in Natronlauge, und Hypobromit (Lapworth, *Soc.* **77**, 1060). — Ist dimorph. Zeigt dieselben Reactionen wie die Chlorverbindung (s. o.).

*__Oxycampher__ $C_{10}H_{16}O_2$ (*S. 497*). e) Oxycampher

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-\!\!-\!\!-CO \\ |\quad\quad C(CH_3)_2 \quad | \\ CH_2-C(CH_3)-CH.OH \end{array}$$

oder wahrscheinlicher

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-\!\!-\!\!-CH.OH \\ |\quad\quad C(CH_3)_2 \quad | \\ CH_2-C(CH_3)-CO \end{array}$$

(vgl.: Lapworth, Chapman, *Soc.* **79**, 379). *B.* Durch Reduction von Campherchinon (S. 370), das in Aether gelöst ist, mit Zinkstaub bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure (Manasse, *B.* **30**, 659; D.R.P. 91718; *Frdl.* **IV**, 1310). Durch Erhitzen von α-Oxycamphercarbonsäure (L., Ch., *Soc.* **79**, 384). — Federförmige Krystalle (aus heissem Ligroïn). Schmelzp.: 203—205°. $[\alpha]_D$: + 9,5°. Löslich in kaltem Wasser (1 : 50), leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn. Mit Wasserdämpfen nicht leicht flüchtig. Bildet mit Alkalien keine Salze. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig Campherchinon, mit Wasserstoffsuperoxyd Camphersäure. Wirkt herabsetzend auf die Erregbarkeit des Athemcentrums.

Benzolsulfonsäurederivat $C_{16}H_{20}O_4S = C_8H_{14}<^{CH.O.SO_2.C_6H_5}_{CO}$. *B.* Durch Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf Oxycampher (s. o.) (M., *B.* **30**, 669). — Pyramidenförmige Krystalle. Schmelzp.: 95—96°.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_2N_3 = C_8H_{14}<^{CH.OH}_{C:N.NH.CO.NH_2}$. Prismen. Schmelzp.: 182° bis 183° (M., *B.* **30**, 667).

*Sulfonsäuren des Camphers (*S. 498—499*). ***Camphersulfonsäuren** $C_{10}H_{16}O_4S$ (*S. 498*). a) *Camphersulfonsäure von Kipping und Pope, d-Campher-π-Sulfonsäure $SO_3H.C_8H_{13}<^{CH_2}_{CO}$ (*S. 498*). Die Camphersulfonsäure, welche durch {Sulfurirung von Campher mit rauchender Schwefelsäure} oder mit Chlorsulfonsäure (K., P., *Soc.* **63**, 552; **67**, 357) gewonnen wird, besteht zur Hauptsache aus inactiver Säure (K., P., *Soc.* **63**, 572).

Die aus d-α-Bromcampher-π-Sulfonsäure (S. 364) durch Reduction mit Zinkstaub und NH_3 erhältliche Säure (K., P., *Soc.* **67**, 358; K., *Soc.* **79**, 372) ist d-Säure, welche nur zu sehr geringem Theile racemisirt ist (vgl.: K., *Soc.* **79**, 370).

{Bei der Einwirkung von PCl_5 auf das Natriumsalz entstehen} d-Campher-π-Sulfonsäurechlorid (Hptw. Bd. III, S. 498) und inact. Campher-π-Sulfonsäurechlorid, sowie α- und β-Chlorcamphensulfochlorid (Hptw. Bd. III, S. 536) (Lapworth, K., *Soc.* **69**, 1547).

d-Camphersulfonat des inact. α-Aminohydrindens (vgl. Spl. Bd. II, S. 328) $C_9H_{11}N.C_{10}H_{15}OSO_3H.1^1/_4H_2O$. Platten oder Prismen (aus Wasser oder verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 197—198°. $[\alpha]_D$: + 40,2° (in 25 ccm wässeriger Lösung 0,5 g Substanz) (K., *Soc.* **79**, 373).

S. 498, Z. 24—23 v. u. streiche den Passus: „*Entsteht auch .... P. Ch. S. Nr.* ***141***, *165*".

b) Krystallinische d-Camphersulfonsäure von Reychler $C_{10}H_{15}O.SO_3H$. [Nach Armstrong, Lowry (*P. Ch. S.* Nr. 240) wahrscheinlich die α-Sulfonsäure]. *B.* 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid werden mit 1 Mol.-Gew. conc. Schwefelsäure unter Kühlung mittels Kältegemisches gemengt und dann mit 1 Mol.-Gew. grob gepulvertem Campher versetzt; die nach einiger Zeit auskrystallisirende Sulfonsäure wird abgesaugt und mit Aether gewaschen (R., *Bl.* [3] **19**, 120). — An feuchter Luft zerfliessliche Prismen (aus verdünnter Essigsäure). Schmilzt wasserfrei unter Zersetzung gegen 193°. $[\alpha]_D$: + 21° in 10%iger wässeriger Lösung. Leicht löslich in Wasser, schwer in kalter Essigsäure, fast unlöslich in Aether. Beim Erhitzen auf 200° tritt Carvacrolgeruch auf. — Ammoniumsalz $NH_4.C_{10}H_{15}O_4S$. Glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser (R.). — Baryumsalz. Krystallinische Krusten. Löslich in Wasser.

d-Methyläthylthetin-d-Camphersulfonat $(CH_3)(C_2H_5)(CH_2.CO_2H)S(SO_3.C_{10}H_{15}O)$. Aus dem Salz des racemischen Thetins durch fractionirte Krystallisation (Pope, Peachey, *Soc.* **77**, 1072). Schmelzp.: 118—120°. $[\alpha]_D$: + 18,6°. $[M]_D$: + 68,0°. — d-Methyl-Aethyl-n-Propyl-Zinn-d-Camphersulfonat $Sn(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(O.SO_2.C_{10}H_{15}O)$. Man schüttelt inactives Methyläthylpropylzinnjodid mit einer warmen, wässerigen Lösung von d-camphersulfonsaurem Silber, filtrirt und verdampft; es scheidet sich das d-Camphersulfonat der d-Zinnbase ab; beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man das gleiche Salz (weil sich die l-Base racemisirt und dann das Salz der d-Base als das schwerer lösliche krystallisirt) (P., P., *P. Ch. S.* Nr. 219). Platten. Schmelzp.: 125—126°. Schwer löslich in kaltem Wasser. $[M]_D$: + 95° (in verdünnter, wässeriger Lösung). — Methylallylphenylbenzylammoniumsalze *s. Spl. Bd. II, S. 291—292.* — Phenyläthylaminsalz *s. Spl. Bd. II, S. 307.* — Salz des d-ac.-Tetrahydro-β-Naphtylamins *s. Spl. Bd. II, S. 329.* — Basisches Chininsalz. Nadeln, welche unter siedendem Wasser schmelzen. Weniger löslich als das neutrale Salz (R.). — Neutrales Chininsalz. Kleine Prismen. Löslich in Wasser mit blauer Fluorescenz (R.).

Chlorid $C_{10}H_{15}O_3ClS = C_{10}H_{15}O.SO_2Cl$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 67—68°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroleumäther, leicht in Aether (R., *Bl.* [3] **19**, 124).

Bromid $C_{10}H_{15}O_3BrS = C_{10}H_{15}O.SO_2Br$. Schmelzp.: 93°. $[\alpha]_D$: + 26° (Armstrong, Lowry, *P. Ch. S.* Nr. 240). Durch Erhitzen entsteht eigentlicher β-Bromcampher (S. 356) (A., L., *P. Ch. S.* Nr. 243).

Amid $C_{10}H_{17}O_3NS = C_{10}H_{15}O.SO_2.NH_2$. Existirt in zwei Modificationen: Blättchen (aus siedendem Alkohol) vom Schmelzp.: 223° und kleine Prismen vom Schmelzp.: 132° (R., *Bl.* [3] **19**, 124; A., L., *P. Ch. S.* Nr. 240). Das hochschmelzende Amid entsteht bei der Einwirkung von verdünntem Ammoniak auf das Chlorid oder Bromid (s. o.), das niedrigschmelzende bei der heftigen Einwirkung von starkem Ammoniak (A., L.). Nach A., L. sind die beiden Amide stereoisomer.

Anilid $C_{16}H_{21}O_3NS = C_{10}H_{15}O.SO_2.NH.C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp. 119°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether (R., *Bl.* [3] **19**, 125).

p-Bromanilid $C_{16}H_{20}O_3NBrS = C_{10}H_{15}O.SO_2.NH.C_6H_4Br$. Schmelzp.: 165°. $[\alpha]_D$: + 56° (A., L., *P. Ch. S.* Nr. 240).

c) Amorphe Camphersulfonsäure von Reychler. *B.* Als Nebenproduct bei der Darstellung der krystallinischen Camphersulfonsäure (s. o.) (R., *Bl.* [3] **19**, 127). — Gelbe, syrupöse Masse. Löslich in Wasser. Ist anscheinend keine Ketonsäure wie die krystallinische Säure. — Das Ammoniumsalz, leicht löslich in Wasser, zeigt beim Aufbewahren im Exsiccator Spuren von Krystallisation. — Baryumsalz. Amorphes, gelbes Product.

***„β-Chlorcamphersulfonsäure"** $C_{10}H_{15}O_4ClS = C_{10}H_{14}ClO(SO_3H)$ (*S. 498*). — Salze des α-Aminohydrindens *s. Spl. Bd. II, S. 328.*

α-Chlorcampher-α'-Sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4ClS = C_8H_{14}<\begin{matrix}CCl.SO_2H\\ \vdots \\ CO\end{matrix}$. *B.* Aus α-Chlorcampher (S. 355) und Schwefelsäure + Acetanhydrid (Armstrong, Lowry, *P. Ch. S.* Nr. 240).

Chlorid $C_{10}H_{14}O_3Cl_2S = C_{10}H_{14}ClO.SO_2Cl$. Schmelzp.: 60°. $[\alpha]_D$: + 81° (A., L., *P. Ch. S.* Nr. 240).

Bromid $C_{10}H_{14}O_3ClBrS$. Liefert beim Erhitzen β-Brom-α-Chlorcampher (S. 357) (A., L., *P. Ch. S.* Nr. 242).

Amid $C_{10}H_{16}O_3NClS = C_{10}H_{14}ClO.SO_2.NH_2$. Schmelzp.: 141°. $[\alpha]_D$: + 83° (A., L.).

Anhydrid des Amids $C_{10}H_{14}O_2NClS$. Schmelzp.: 167°. $[\alpha]_D$: + 60° (A., L., *P. Ch. S.* Nr. 240).

Anhydrid des Dichlorcamphersulfonamids $C_{10}H_{13}O_2NCl_2S$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Camphersulfonamid (s. o.), Chlorcamphersulfonamid (s. o.) und sein Anhydrid (s. o.) (A., L., *P. Ch. S.* Nr. 240). — Schmelzp.: 172°. $[\alpha]_D$: + 4°.

*„o-Bromcamphersulfonsäure", **d-α-Bromcampher-π-Sulfonsäure** $C_{10}H_{15}O_4BrS$ $= SO_3H.C_8H_{13}<^{CHBr}_{CO}$ (*S. 498 - 499*). Zur Zerlegung racemischer Basen in die optisch activen Componenten geeignet (POPE, PEACHEY, *Soc.* **73**, 895). *Der Passus Bd. III, S. 499, Zeile 2—9 v. o. über Einwirkung von* HNO_3 *ist zu streichen und statt dessen zu setzen:* Durch Oxydation mit ammoniakalischer Permanganatlösung geht die Säure in Sulfocamphersäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 463) über; durch langes Kochen des Ammoniumsalzes mit verdünnter Salpetersäure entsteht 1. αα'-Dibromcamphersulfonsäure (s. u.); 2. in geringer Menge Dibromcamphersulfolacton $C_{10}H_{12}O_4Br_2S$ (Prismen. Schmelzpunkt: 188—189°. Unlöslich in Wasser. Durch längeres Kochen mit Sodalösung kaum veränderlich) (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* **71**, 1; vgl. L., *Soc.* **75**, 559).

d-Methyläthylthetin-d-Bromcamphersulfonat $(CH_3)(C_2H_5)(CH_2.CO_2H)S(SO_3.C_{10}H_{14}BrO)$. Aus dem Salz des racemischen Thetins durch fractionirte Krystallisation (P., P., *Soc.* **77**, 1072). $[\alpha]_D$: + 62,7°. $[M]_D$: + 290,5°. — d-Methyläthyl-n-propylzinn-d-Bromcamphersulfonat $Sn(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(O.SO_2.C_{10}H_{14}BrO)$. Analog dem entsprechenden d-Camphersulfonat (S. 363) (P., P., *P. Ch. S.* Nr. 224). Platten. Schmelzpunkt: 194—197°. $[M]_D$: + 318° in verdünnter, wässeriger Lösung. Erhitzt man die wässerige Lösung 2 Stunden im Wasserbade, so ist die Zinnbase vollständig racemisirt. Beim Eindampfen zur Trockne aber erhält man wieder das d-Bromcamphersulfonat der d-Zinnbase. — Salz des Phenyl-p-Tolyljodoniumhydroxyds *s. Spl. Bd. II, S. 43.* — Salze des α-Aminohydrindens *s. Spl. Bd. II, S. 328.* — Salz des d-ac-Tetrahydro-β-Naphtylamins *s. Spl. Bd. II, S. 329.* — Salze mit Methyläthylphenacylsulfiniumhydroxyd s. S. 110—111.

α-Bromcamphersulfolacton $C_{10}H_{13}O_4BrS$. *B.* Durch Behandlung der Lösung von α-Bromcampher (S. 356) in Chloroform mit rauchender Schwefelsäure von 70% Anhydridgehalt (REVIS, KIPPING, *Chem. N.* **75**, 44). — Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 290°. Unlöslich in Wasser. Wird weder durch Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4), noch durch kalte Kalilauge (D: 1,3) angegriffen.

α-Bromcampher-α'-Sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4BrS = C_8H_{14}<^{CBr.SO_3H}_{CO}$. *B.* Aus α-Bromcampher (*S.* 356) durch Schwefelsäure + Acetanhydrid (ARMSTRONG, LOWRY, *P. Ch. S.* Nr. 240). — $Ca(C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 6H_2O$. Platten (aus heissem Wasser).

Chlorid $C_{10}H_{14}O_3ClBrS = C_{10}H_{14}BrO.SO_2Cl$. Schmelzp.: 65°. $[\alpha]_D$: + 104° (A., L.).

Bromid $C_{10}H_{14}O_3Br_2S$. Liefert beim Erhitzen α,β-Dibromcampher (S. 357) (A., L., *P. Ch. S.* Nr. 242).

Amid $C_{10}H_{16}O_3NBrS = C_{10}H_{14}BrO.SO_2.NH_2$. Schmelzp.: 156°. $[\alpha]_D$: + 106° (A., L.). Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht ein Anhydrid $C_{10}H_{14}O_2NBrS$ (s. u.); bei der Einwirkung von HBr entsteht ein isomeres Anhydrid (s. u.) (A., L., *P. Ch. S.* Nr. 240). Bei der Reduction entsteht Camphersulfonamid vom Schmelzp.: 132° (S. 363).

Anhydrid des Amids $C_{10}H_{14}O_2NBrS = C_8H_{14}<^{CBr.SO_2}_{C\!=\!=\!N}$ (?). *B.* Beim Kochen von α-Bromcampher-α'-Sulfonamid (s. o.) mit Acetanhydrid (A., L., *P. Ch. S.* Nr. 240). — Schmelzp.: 186°. $[\alpha]_D$: + 98°.

Anilid $C_{16}H_{20}O_3NBrS = C_{10}H_{14}BrO.SO_2.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 106°. $[\alpha]_D$: + 177° (A., L.).

Anhydrid des α'-Bromcampher-α-Sulfonamids $C_{10}H_{14}O_2NBrS$. *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf Camphersulfonamid (S. 363) oder bei der Einwirkung von HBr auf α-Bromcampher-α'-Sulfonamid (s. o.) (A., L., *P. Ch. S.* Nr. 240). — Schmelzp.: 166°. $[\alpha]_D$: + 41°.

Dibromcamphersulfonamidanhydrid $C_{10}H_{13}O_2NBr_2S$. *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf die beiden α,α'-Bromcamphersulfonamidanhydride (s. o.) (A., L., *P. Ch. S.* Nr. 240). — Schmelzp.: 195°. $[\alpha]_D$: — 7°.

α,α'-Dibromcampher-π-Sulfonsäure $C_{10}H_{14}O_4Br_2S = SO_3H.C_{10}H_{13}<^{CBr_2}_{CO}$. *B.* Aus dem NH_4-Salz der α-Bromcampher-π-Sulfonsäure (s. o.) durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure (LAPWORTH, K., *Soc.* **71**, 19; vgl. LA., *Soc.* **75**, 559). — *Darst.* Bromcamphersulfonsaures Ammonium (20 g) wird mit 50 ccm Wasser und 10 g Brom im Rohre 3—6 Stunden auf 120° erhitzt (L.). — Krystallisirt mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen; mit 1 Mol. Wasser: Schmelzp.: 156—159°; wasserfrei (aus Essigester und Petroleumäther): Schmelzp.: 245—252° (unter Zersetzung). Liefert beim Kochen mit Kalilauge α-Monobromcamphersulfonsäure (LA., *Soc.* **75**, 560, 572). — $NH_4.\bar{A}$. Kurze Nadeln aus Wasser. Leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D$: + 51,5° in wässeriger, ca. 3%iger

Lösung. — $K.\bar{A} + 4H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 15H_2O$. Lange Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 15H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_{13}O_3ClBr_2S = C_{10}H_{13}Br_2O.SO_2Cl$. *B.* Aus dem Ammonsalz der Säure (s. o.) und Phosphorpentachlorid (LA., *Soc.* **75**, 565). — Durchsichtige, rhombische Krystalle aus Aceton. Schmelzp.: 203—204° (unter Zersetzung). Ziemlich schwer löslich in Aether, Chloroform und Eisessig, leicht in Aceton, sehr wenig in Petroleumäther. Wird durch siedendes Wasser wenig angegriffen, durch heisse Alkalien unter Entbromung verseift.

Bromid $C_{10}H_{13}O_3Br_3S = C_{10}H_{13}Br_2O.SO_2Br$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 193° bis 194°. Giebt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt α,α',π-Tribromcampher (S. 357) (LA., K., *Soc.* **71**, 24; LA., *Soc.* **75**, 567).

Amid $C_{10}H_{15}O_3NBr_2S = C_{10}H_{13}Br_2O.SO_2.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und Ammoniak (LA., *Soc.* **75**, 569). — Durchsichtige, rhombische Prismen oder Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 238° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Aether und Benzol, löslich in Alkalien.

*Spaltungsproducte des Chlorcamphers durch Schwefelsäure (*S. 499*).
***Amethylcamphophenolsulfon** $C_9H_{14}O_5S$ (*S. 499*). Liefert durch Einwirkung von kalter, rauchender Salpetersäure Dinitro-o-Kresol (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **17**, 200).

***Amethylcamphophenolsulfonsäure** $C_9H_{14}O_5S$ (*S. 499*). Liefert durch Einwirkung von kalter, rauchender Salpetersäure Dinitro-o-Kresol (C., *Bl.* [3] **17**, 200).

Campherimin $C_{10}H_{16}:NH = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH_2\\ \vdots\\ C:NH\end{smallmatrix}$ *und Derivate s. Hptw. Bd. IV, S. 77 u. Spl. dazu.*

***Campheroxim** $C_{10}H_{17}ON = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH_2\\ \vdots\\ C:N.OH\end{smallmatrix}$ (*S. 499—500*). Schmelzp.: 119,5° (KONOWALOW, *Ж.* **33**, 46; *C.* **1901** I, 1002). Liefert bei der Oxydation mit Ferricyankalium eine hellblaue Verbindung $C_{20}H_{32}O_2N_2$ (S. 366—367) (RIMINI, *C.* **1897** I, 417). Ueber Oxydation mit Kaliumpermanganat vgl.: FORSTER, *Soc.* **71**, 199. Durch elektrolytische Reduction entsteht Bornylamin (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* **35**, 1515). Bei der Reduction mit Natrium und Amylalkohol entsteht ein Gemisch der beiden stereoisomeren Basen $C_{10}H_{19}N$: Bornylamin und Neobornylamin (F., *Soc.* **73**, 386). Liefert bei der Einwirkung von starker Schwefelsäure oder sehr starker Jodwasserstoffsäure in der Wärme neben Campholennitril den Isoaminocampher (S. 361) (TIEMANN, *B.* **30**, 321). Geht mit conc. Salzsäure bei 120° in Campholensäure über (K.). Durch Einwirkung von Kaliumhypochlorit entsteht 1,1-Chlornitrocamphan (Spl. Bd. II, S. 10); analog wirkt Kaliumhypobromit (F., *Soc.* **75**, 1141; **77**, 263).

S. 500, Z. 15 v. o. hinter: „Isocamphoransäure" schalte ein: „Camphenylnitramin".
S. 500, Z. 18 v. o. statt: „das Salz $C_{12}H_{19}N.HJ$" lies: „das Hydrojodid des Methylcampherimins $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH_2\\ \vdots\\ C:N.CH_3\end{smallmatrix}$" (F., *Soc.* **71**, 191).

*Salze: (*S. 500*) $(C_{10}H_{17}ON)_2H_2PtCl_6$. Rothe Prismen. Schmelzp.: 156,5° (unter Aufschäumen). Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt (F., *Soc.* **71**, 1045). — $C_{10}H_{17}ON.HBr$. Monokline Prismen (POPE, *Z. Kr.* **31**, 125). Leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{22,5}$ in Alkohol: — 35,8° (F.). Wird durch Wasser zersetzt. — d-Camphersulfonat $C_{10}H_{17}ON.C_{10}H_{15}.O.SO_3H + H_2O$. *B.* 60 g inactives Campheroxim (S. 372) und 90 g d-Camphersulfonsäure (S. 363) löst man in siedendem Aceton und krystallisirt das so erhaltene Salz aus Aether fractionirt; das Salz der d-Modification scheidet sich eher aus (P., *Soc.* **75**, 1106). Farblose Nadeln oder rhombische Tafeln. Schmelzp.: 91—92°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform, ziemlich schwer in Aether und Essigäther. $[\alpha]_D^{21}$: + 4,3° (0,4377 g in 25 ccm Alkohol).

***Campheroximmethyläther** $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{16}:N.O.CH_3$ (*S. 500*). *B.* Durch Behandlung des activen Campheroxims (s. o.) in alkoholischer Lösung von Natrium mit CH_3J (F., *Soc.* **71**, 1033). — Farbloses Oel von schwachem campherartigem Geruch. Kp_{357}: 181,5—182,5°. Kp_{760}: 210°. D^{20}_{20}: 0,9631. D^{20}_4: 0,9605. $[\alpha]_D^{20}$: — 13,05°. Löslich in conc. Säuren. Wird durch Wasser wieder gefällt. — Hydrojodid. Leicht zersetzliches, gelbes Pulver. Schmelzp.: 157° (unter Aufschäumen). Giebt kein Campherimin beim Erhitzen. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 130° entstehen Jodammonium, CH_3J und Campher. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160—170° entstehen CH_3Cl, Campholennitril und Chlorammonium. — $C_{11}H_{19}ON.HNO_3$. Prismen. Schmelzp.: 81°

bis 82°. Löslich in organischen Flüssigkeiten. $[\alpha]_D^{22}$: — 16,9° (1,3535 g in 25 ccm Benzol). $[\alpha]_D^{22}$: — 23,4° (0,5530 g in 25 ccm Alkohol.

*__Aethyläther__ $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{16}:N.O.C_2H_5$ (*S. 500*). *B.* Aus C_2H_5J, Natrium und Campheroxim (S. 365) in Alkohol (F., *Soc.* **71**, 1036). — Oel von fruchtartigem Geruch. Kp_{336}: 185°. Kp_{765}: 218—219°. $D^{23,5}_{23,5}$: 0,9470. $[\alpha]_D^{23,5}$: — 19,0°. Löslich in conc. Säuren. Giebt mit Jodwasserstoffsäure bei 130—140° keinen Campher.

Benzyläther $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{16}:N.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylchlorid, Campheroxim (S. 365) und Natrium in Alkohol (F., *Soc.* **71**, 1037). — Hellgelbes, geruchloses Oel. $[\alpha]_D^{19,5}$: — 16,4° in alkoholischer Lösung. Giebt bei der Destillation Campherimin (vgl. S. 365) und Benzaldehyd. Die Lösung in conc. Schwefelsäure zersetzt sich leicht und giebt bei — 5° Campheroxim und den Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{12}$, der auch aus Benzylalkohol beim Eintragen in conc. Schwefelsäure entsteht. Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure entstehen Benzylchlorid, Campholennitril und α-Benzylhydroxylamin.

Acetylderivat des Campheroxims $C_{12}H_{19}O_2N = C_{10}H_{16}:N.O.CO.CH_3$. *B.* Durch Behandlung der Natriumverbindung des Campheroxims (Hptw. Bd. III, S. 500) in Aether mit Acetylchlorid (F., *Soc.* **71**, 1040). — *Darst.* Man lässt Campheroxim (S. 365) mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur stehen (Frankforter, Mayo, *Am.* **21**, 472). — Oel. Kp: 170° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, wird davon langsam verseift (Fr.). $[\alpha]_D^{20}$ in alkoholischer Lösung: — 45,8°. Zerfällt bei der Destillation in Essigsäure und Campholennitril. Spaltet bei Behandlung mit Phenylhydrazin Campheroxim ab und liefert Acetylphenylhydrazin (F.).

Benzoylderivat $C_{17}H_{21}O_2N = C_{10}H_{16}:N.O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Campheroxims (Hptw. Bd. III, S. 500) in Aether durch Benzoylchlorid (F., *Soc.* **71**, 1041). — Rhombische, sphenoidischhemiëdrische Prismen (Pope, *Z. Kr.* **31**, 123). Schmelzpunkt: 88—90°. $[\alpha]_D^{18}$: — 40,7° in alkoholischer Lösung. Leicht löslich in kaltem Alkohol. Wird durch Phenylhydrazin in Campheroxim und Benzoylphenylhydrazin gespalten.

Campheroximessigsäure $C_{12}H_{19}O_3N = C_{10}H_{16}:N.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Campheroxim (S. 365) und Chloressigsäure mit alkoholischer Natronlauge beim Kochen (F., Hart-Smith, *Soc.* **77**, 1154). — Nadeln (aus Wasser oder Petroleumäther). Schmelzp.: 100° bis 102°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{21}$: — 5,9° in Alkohol (0,8460 g in 25 ccm). — $Na.C_{12}H_{18}O_3N.4H_2O$. Nadeln aus Wasser. Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D$: — 10,5° in 2%iger alkoholischer Lösung.

Succinylcampheroxim $C_{14}H_{21}O_4N = C_{10}H_{16}:N.O.OC.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Eine ätherische Lösung von Campheroxim (S. 365) und Bernsteinsäureanhydrid wird 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht (Fr., M., *Am.* **21**, 473). — Farbloses Oel. Kp: 246° (unter Zersetzung).

Phtalylcampheroxim $C_{18}H_{21}O_4N = C_{10}H_{16}:N.O.OC.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Man kocht Campheroxim (S. 365) und Phtalsäureanhydrid in Benzol- oder Toluol-Lösung einige Stunden (Fr., Glasoe, *Am.* **21**, 474). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 135,5° (unter Zersetzung). Löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, leicht löslich in Benzol.

Campheroxim und Aldehyde. **Oxymethyläther des Campheroxims, Formaldehydcampheroxim** $C_{11}H_{19}O_2N + H_2O = C_{10}H_{16}:N.O.CH_2.OH + H_2O$. *B.* Man kocht Campheroxim (S. 365) mit Formaldehyd einige Stunden am Rückflusskühler (Fr., Gl., *Am.* **21**, 475). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 62—63°. Das Krystallwasser entweicht bei 50°.

Paraformaldehydcampheroxim $C_{13}H_{21}O_3N = C_{10}H_{16}N(C_3H_5O_3)$. *B.* Man kocht Campheroxim (S. 365) mit Formaldehyd und lässt die Flüssigkeit warm vom directen Sonnenlicht bestrahlen (Fr., Gl., *Am.* **21**, 476). — Oel, das leicht in gewöhnliches Formaldehydcampheroxim (s. o.) übergeht.

Chloralcampheroxim $C_{12}H_{18}O_2NCl_3 = CCl_3.CH(OH).O.N:C_{10}H_{16}$. *B.* Aus Campheroxim (S. 365) und Chloral (Spl. Bd. I, S. 473) in Petroleumäther (v. Heyden Nachf., D.R.P. 66879; *Frdl.* **III**, 994). Man lässt eine ätherische Lösung von Chloral und Campheroxim bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten (Fr., M., *Am.* **21**, 474). — Weisses, krystallinisches Pulver. Enthält 2 Mol. Krystallwasser. Schmelzp.: 82° (unter Zersetzung). Löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Die im Hptw. S. 500, Z. 24 v. o. als **Base** $C_{12}H_{19}N$ *aufgeführte Verbindung hat die Zusammensetzung* $C_{11}H_{19}N$ *und ist als Methylcampherimin* $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH_2\\ \vdots \\ C:N.CH_3\end{smallmatrix}$ *erkannt. Dieses ist im Hptw. Bd. IV, S. 77 aufgeführt; die hier befindlichen Angaben sind daher zu streichen.*

Verbindung $C_{20}H_{32}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH_2 \quad CH_2—\\ \vdots \qquad \vdots \\ C(NO).C(NO)\end{smallmatrix}>C_8H_{14}$ (?). *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von rothem Blutlaugensalz zu einer Lösung von Campheroxim (S. 365) in

conc. Natronlauge (Rimini, *G.* **26** II, 513). — Hellblau. Schmelzp.: 103—105°. Löslich in Ligroïn mit blauer Farbe. Wird von kalter conc. Salzsäure in Campheroxim und Campher zerlegt.

Monochlorcampheroxim $C_{10}H_{16}ONCl = C_{10}H_{15}Cl{:}N.OH$. *B.* Zu einer ätherischen Lösung von Campheroxim (S. 365) wird vorsichtig eine ebensolche von Thionylchlorid hinzugefügt (Frankforter, Glasoe, *Am.* **21**, 477). — Weisses, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 290°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Aether.

Oxim des eigentlichen β-Chlorcamphers (vgl. S. 356) $C_{10}H_{16}ONCl = C_8H_{13}Cl{<}\begin{smallmatrix}CH_2\\ \vdots \\ C:NOH\end{smallmatrix}$. *B.* Analog der entsprechenden Bromverbindung (s. u.) (Forster, *Soc.* **81**, 272). — Farblose Krystalle, isomorph mit denen des β-Bromcampheroxims. Schmelzp.: 134°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol. $[\alpha]_D^{21}$: —58,1° (0,5015 g in 25 ccm Chloroform).

Benzoylderivat $C_{17}H_{20}O_2NCl$. Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 86°. Sintert schon bei ca. 70°. Sehr leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{21}$: —28,7° (0,5012 g in 25 ccm Chloroform) (F., *Soc.* **81**, 273).

Oxim des eigentlichen β-Bromcamphers $C_{10}H_{16}ONBr = C_8H_{13}Br{<}\begin{smallmatrix}CH_2\\ \vdots \\ C:NOH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus β-Bromcampher (Schmelzp.: 78°, vgl. S. 356) und Hydroxylaminchlorhydrat (F., *Soc.* **81**, 271). — Rhomboëdrische Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig in heissem Petroleumäther, löslich in kaustischen Alkalien und 50%iger Schwefelsäure. $[\alpha]_D^{21}$: —73,5° (0,5017 g in 25 ccm Chloroform).

Benzoylderivat $C_{17}H_{20}O_2NBr$. *B.* Aus dem Oxim (s. o.) und Benzoylchlorid + Alkali (F., *Soc.* **81**, 271). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 71—73°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol. $[\alpha]_D^{21}$: —39,2° (0,5040 g in 25 ccm Chloroform).

***„Campherdioxim", Isonitrosocampheroxim, Campherchinondioxim** $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14}{<}\begin{smallmatrix}C:N.OH\\ \vdots \\ C:N.OH\end{smallmatrix}$ (*S. 500*). a) *α-Derivat (*S. 500*). *B.* Bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat in wässeriger Lösung auf Brom- oder Isobrom-Pernitrosocampher (Hptw. Bd. IV, S. 77—78) neben Campher-γ- und Campher-δ-Dioxim (vgl. unten) (Angelico, Montalbano, *G.* **30** II, 297).

b) *β-Dioxim (*S. 500*). *B.* Aus α- oder β-Brompernitrosocampher (Hptw. Bd. IV, S. 77—78) durch Einwirkung von überschüssigem Hydroxylamin in alkalischer Lösung (A., *R. A. L.* [5] **9** II, 49; A., M., *G.* **30** II, 296).

c) *γ-Dioxim (*S. 500*). *B.* Scheint in kleiner Menge bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat in wässeriger Lösung auf Brom- oder Isobrom-Pernitrosocampher neben seinen Isomeren zu entstehen (A., M., *G.* **30** II, 297).

d) δ-Dioxim. *B.* Bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat in wässeriger Lösung auf Brom- oder Isobrom-Pernitrosocampher resp. α-Bromcampher (S. 356) neben seinen Isomeren (A., *R. A. L.* [5] **9** II, 49; A., M., *G.* **30** II, 298). Aus α-Bromcampher durch Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat in wässerig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (neben dem α-Dioxim, s. o.) (A.). — Aus Alkohol vollkommen farblose Krystalle. Schmelzp.: 244—245° (unter Zersetzung).

Dibenzoylderivat des δ-Dioxims $C_{24}H_{24}O_4N_2 = C_{10}H_{14}({:}N.O.CO.C_6H_5)_2$. Schmelzpunkt: 188° (A., M., *G.* **30** II, 299).

α-Aminocampheroxim $C_{10}H_{18}ON_2 = C_8H_{14}{<}\begin{smallmatrix}CH.NH_2\\ \vdots \\ C:NOH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus α-Aminocampher (S. 359) und Hydroxylaminacetat in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat durch Erwärmen (Lapworth, Harvey, *Soc.* **81**, 550). — Rhombische Platten oder Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 144—145°. $[\alpha]_D^{18}$: +60,5° in 1%iger, absolut alkoholischer Lösung. $[\alpha]_D^{18}$: +36,7° in verdünnter Salzsäure. Ziemlich löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn. Sublimirt bei vorsichtigem Erwärmen. Die reine trockene Substanz wird, wenn schwach erwärmt, durch Reiben elektrisch. Bei schwachem Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt Geruch nach Campheroxim, bei höherem tiefgehende Zersetzung ein. Die meisten Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. — $C_{10}H_{18}ON_2.HCl.H_2O$. Rechteckige Prismen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. $[\alpha]_D$: +28,3° in 2%iger wässeriger Lösung. — $(C_{10}H_{18}ON_2)_2.H_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln, aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Schmelzp.: 209—211° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser.

Carbamidsäurederivat $C_{11}H_{19}O_2N_3 = C_8H_{14}{<}\begin{smallmatrix}CH.NH.CO.NH_2\\ \vdots \\ C:N.OH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Amino-

campheroximchlorhydrat (S. 367) und Kaliumcyanat (L., H., *Soc.* **81**, 553). — Krystallisirt aus der conc. heissen Lösung in Methylalkohol bei schnellem Abkühlen in Nadeln, bei langsamem in sechsseitigen Platten. Schmelzpunkt beider Formen: 203—204°. $[\alpha]_D^{14}$: $+40,9^0$ (0,2333 g in 25 ccm absolutem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Die Lösung in Benzol bildet beim Abkühlen eine durchsichtige Gallerte.

Carbanilsäurederivat $C_{24}H_{28}O_3N_4 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.NH.CO.NH.C_6H_5\\ \vdots \\ C:N.O.CO.NH.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus Aminocampheroxim (3,8 g) (S. 367) und Phenylcarbonimid (Spl. Bd. II, S. 183) (5 g) in absolutem Aether (L., H., *Soc.* **81**, 554). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 175—177°. $[\alpha]_D^{15}$: $-56,6^0$ (0,2603 g in 25 ccm absolutem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Benzol, sehr wenig in Aether und Ligroïn.

Dibenzoyl-Aminocampheroxim $C_{24}H_{26}O_3N_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.NH.CO.C_6H_5\\ \vdots \\ C:N.O.CO.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus Aminocampheroxim (S. 367) und Benzoylchlorid + Alkali (L., H., *Soc.* **81**, 552). — Rhombische Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 146—147°. $[\alpha]_D^{18}$: $+104,8^0$ (0,3317 g in 25,1 ccm absolutem Alkohol).

Benzylidenaminocampheroxim $C_{17}H_{22}ON_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.N:CH.C_6H_5\\ \vdots \\ C:N.OH\end{matrix}$. *B.* Aus Aminocampheroxim (S. 367) und Benzaldehyd in wenig Alkohol (L., H., *Soc.* **81**, 555). — Anscheinend hemiëdrische Prismen, jedenfalls dem rhombischen System angehörig. Schmelzpunkt: 153—154°. Ziemlich löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn, fast unlöslich in verdünnter Natronlauge, leicht löslich in verdünnter Salzsäure. Wird durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Säure hydrolysirt unter Bildung von Benzaldehyd und Aminocampheroxim.

Hydroxylaminderivat des Isoaminocamphers $C_{10}H_{17}O_2N$. *B.* Bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Isoaminocampherchlorhydrat (unter Abspaltung von NH_4Cl) neben einer isomeren, leichter löslichen Verbindung vom Schmelzp.: 111° (TIEMANN, *B.* **30**, 329). — Weisse Prismen. Schmelzp.: 165°. Schwer in Wasser, kaum in Ligroïn löslich. Giebt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure unter Abspaltung von Hydroxylamin Dihydrocampholenlacton (Spl. Bd. I, S. 250).

Oxycampheroxim (**Isonitrosoborneol**) (vgl. S. 362) $C_{10}H_{17}O_2N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH(OH)\\ \vdots \\ C:N.OH\end{matrix}$. Krystallisirt mit $^1/_2 H_2O$ in glasglänzenden Prismen vom Schmelzp.: 86—87°; diese gehen unter Verlust von H_2O über H_2SO_4 im Vacuum in das wasserfreie Oxim (Schmelzp.: 121—122°) über, welches sich beim Stehen an der Luft wieder in das wasserhaltige Oxim verwandelt (MANASSE, *B.* **30**, 668).

Oxim der krystallinischen Camphersulfonsäure von Reychler (vgl. S. 363) $C_{10}H_{17}O_4NS = SO_3H.C_{10}H_{15}:N.OH$. *B.* Durch Oximirung der Camphersulfonsäure (R., *Bl.* [3] **19**, 125). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 177—178°. Löslich in Wasser und siedendem Alkohol, schwer löslich in Alkohol.

***Verbindungen** $C_{10}H_{14}O$ (*S. 500—501*). a) ***Camphenon** $\begin{matrix}CH_2-C{=\!=\!=}CH\\ \vdots\quad\quad |\\ C(CH_3)_2\quad |\\ \vdots\quad\quad |\\ CH_2-C(CH_3)-CO\end{matrix}$ (*S. 500—501*). Verhalten gegen Hydroxylamin: HARRIES, MATFUS, *B.* **32**, 1342.

Camphenonhydrobromid *s. Hptw. Bd. III, S. 490.*
Camphenondibromid *s. Hptw. Bd. III, S. 491.*
Pernitrosocamphenon *s. Hptw. Bd. III, S. 492.*

b) ***Isocamphenon** (*S. 501*). *B.* Zu 40 g gut gekühlter conc. Schwefelsäure fügt man allmählich ca. $^1/_2$ g gepulverten Isobrompernitrosocampher (Hptw. Bd. IV, S. 78 und Spl. dazu) (ANGELICO, MONTALBANO, *G.* **30** II, 292). — Citronengelbe, quadratische Tafeln aus Petroleumäther. An der Luft sehr unbeständig.

***Oxim des Isocamphenons** $C_{10}H_{15}ON$ (*S. 501*). *B.* Beim 4-stdg. Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Isocamphenon (s. o.) mit einer wässerigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.-Gew.) und Na_2CO_3 (ANGELICO, MONTALBANO, *G.* **30** II, 293). — Citronengelbe Krystalle. Schmelzp.: 168° (?).

Semicarbazon des Isocamphenons $C_{11}H_{17}ON_3$. *B.* Bei der Einwirkung einer wässerigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat (1 Mol.-Gew.) und von geschmolzenem Natriumacetat auf die alkoholische Lösung von Isocamphenon (1 Mol.-Gew.) (A., M., *G.* **30** II, 294). — Gelb gefärbtes Pulver, bei 233° sich zersetzend.

*Verbindungen $C_{20}H_{28}O_2 = (C_{10}H_{14}O)_2$ (*S. 501*). b) ***„Dicamphanhexandion(1,4)“*** $C_7H_{13}\left\langle\begin{matrix}CH.CH\\ CO\ CO\\ C-C=\end{matrix}\right\rangle C_7H_{13}$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Dicampher (s. u.) mit Kali auf 200° (ODDO, *G.* **27** I, 169). Findet sich unter den Producten der Einwirkung von Wasser auf das Reactionsproduct aus *α*-Bromcampher (S. 356) und Natrium (O.; vgl. D.R.P. 94498; *C.* **1898** I, 295). Aus Campher und Natrium in Toluollösung (O., *G.* **27** I, 205; *R. A. L.* [5] **6** I, 226). — Citronengelbe, prismatische Nadeln oder Täfelchen (aus 4 Vol. Ligroïn + 1 Vol. Benzol). Schmelzp.: 192—193°. Siedet bei 332—335°, dabei in das isomere Dicamphenhexadiënperoxyd (s. u.) übergehend. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w., löslich in Ligroïn, unlöslich in Alkalien. Für die Lösung von 3,5% in Benzol (t = 27°) ist $[\alpha]_D$: +331°; für eine Lösung von 2,9% in absolutem Alkohol (t = 24°) ist $[\alpha]_D$: +381°. Liefert bei der Behandlung mit Natrium in Toluollösung Dicampher und ein Gemenge von Säuren (O., *R. A. L.* [5] **6** I, 145). Wird von Zinkstaub + Essigsäure zu Dicamphandion(1,4) reducirt. Nimmt direct kein Brom auf.

Hydrazinderivat $C_{20}H_{28}N_2$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 40 g Dicamphanhexandion (s. o.), gelöst in Essigsäure, mit 32 g salzsaurem Hydrazin, gelöst in wenig Wasser (O., *G.* **27** I, 172). — Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 201—202°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, löslich in Säuren. Für eine Lösung von 5% in Benzol (t = 27°) ist $[\alpha]_D$: 52,6°. Physiologische Wirkung: LO MONACO, O., *R. A. L.* [5] **6** II, 147). — $C_{20}H_{28}N_2.HCl$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 230—235°. Beim Kochen mit Wasser scheidet sich die freie Base aus. — $(C_{20}H_{28}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe Prismen (aus alkoholischer Salzsäure). — $C_{20}H_{28}N_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 195—199° (unter Zersetzung). — Pikrat $C_{20}H_{28}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Prismen. Schmelzp.: 237° (unter Zersetzung).

Jodmethylat des Hydrazinderivats $C_{20}H_{28}N_2.CH_3J$. Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt: 201—202° (O., *G.* **27** I, 177). Leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, sehr wenig in Benzol und Ligroïn. Die daraus durch Ag_2O abgeschiedene Base $C_{20}H_{28}N_2.CH_3(OH)$ krystallisirt in stark alkalisch reagirenden Blättchen (sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol). — Entsprechendes Chlorid $C_{20}H_{28}N_2.CH_3Cl$. Nädelchen. Schmelzp.: 170° (unter Zersetzung). — $C_{20}H_{28}N_2(CH_3)Cl.AuCl_3$. Citronengelber Niederschlag. Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 200—202°.

c) ***„Dicamphenhexadiënperoxyd“*** $C_{20}H_{28}O_2 = C_7H_{13}\left\langle\begin{matrix}C\text{———}C\\ CH.O.O.CH\\ C\text{———}C\end{matrix}\right\rangle C_7H_{13}$ (?). *B.* Findet sich unter den Producten der Einwirkung von Wasser auf das Reactionsproduct aus Natrium und Bromcampher (ODDO, *G.* **27** I, 180). Bei der Destillation des isomeren Dicamphanhexandion(1,4) (s. o.) (O.). — Gelbe Schuppen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 155—156°. Für eine Lösung in Benzol von 3,5% (t = 16°) ist $[\alpha]_D$: 296°; für eine Lösung von 2,9% in absolutem Alkohol (t = 15°) ist $[\alpha]_D$: 345°. Nimmt 4 At.-Gew. Brom auf. Wird weder von NH_3O noch von Phenylhydrazin angegriffen. Wird von Zinkstaub zu Dicampher (s. u.) und Isodicampher (S. 370) reducirt. Beim Kochen mit Toluol + Natrium und darauf folgendem Behandeln mit Wasser erfolgt Rückbildung von Dicamphanhexandion.

*Verbindungen $C_{20}H_{30}O_2$ (*S. 501*). a) ****Dicamphoryl, Camphorylcampher, Dicampher, „Dicamphandion(1,4)“*** $\left[C_8H_{14}<\begin{matrix}CH-\\ CO\end{matrix}\right]_2$ (*S. 501*). *B.* Bei der Einwirkung von Natrium auf *α*-Bromcampher (S. 356) und Behandeln des Productes mit Wasser (ODDO, *G.* **27** I, 159; vgl. D.R.P. 94498; *Frdl.* **IV**, 1310). Beim Behandeln von Dicamphanhexandion(1,4) (s. o.) oder Dicamphanhexadiënperoxyd (s. o.) mit Zink + Essigsäure + Alkohol (O.). Aus Campher und Natrium in Toluollösung (O., *G.* **27** I, 205; *R. A. L.* [5] **6** I, 226). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 165—166°. Nicht unzersetzt destillirbar. Für eine 5%ige Lösung (t = 27°) in Benzol ist $[\alpha]_D$: —28,07°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslich in Ligroïn. Beim Erhitzen mit Kali auf 200° entsteht Dicamphanhexandion. Durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Dicampher in Toluollösung entstehen: a) bei Gegenwart von Luft: Campher, Borneol (S. 337), Dicamphanhexandion und ein Gemenge von Säuren; b) bei Ausschluss von Luft, d. i. im Wasserstoffstrome: Campher und Borneol, aber weder Dicamphanhexandion noch Säuren (O., *R. A. L.* [5] **6** I, 145).

Hydrazinderivat, „Dicamphanazin", „Dicamphandihydropyridazin" $C_{20}H_{30}N_2$ $= C_8H_{14}<\substack{CH-CH \\ \vdots \qquad \vdots \\ C:N.N:C}>C_8H_{14}$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 20 g Dicamphandion(1,4) (S. 369), gelöst in Essigsäure, mit 16 g salzsaurem Hydrazin, gelöst in wenig Wasser (O., *G.* **27** I, 164). Man giesst in viel Wasser. — Schuppen aus Ligroïn. Schmelzp.: 155—156°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Für eine Lösung in Benzol von 5% (t = 22°) ist $[\alpha]_D$: +118° 8′. Physiologische Wirkung: Lo Monaco, O., *R. A. L.* [5] **6** II, 147. — $C_{20}H_{30}N_2.HCl$. Nadeln. Unbeständig. — $C_{20}H_{30}N_2.HCl.AuCl_3$. Kanariengelbe Nadeln aus Alkohol. — Pikrat $C_{20}H_{30}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzpunkt: 185—186°.

Jodmethylat des Hydrazinderivats $C_{20}H_{30}N_2.CH_3J$. Prismatische Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 207—208° (O.).

b) ***Isodicampher.*** *B.* Entsteht neben Dicampher vom Schmelzp.: 165—166° (S. 369) bei der Reduction von Dicamphenhexadiënperoxyd (Oddo, *G.* **27** I, 167). — Schmelzp.: 90—95° (?).

Hydrazinderivat $C_{20}H_{32}ON_2$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 20 g Isodicampher (s. o.), gelöst in Essigsäure, und 16 g $NH_3O.HCl$, gelöst in wenig Wasser (O.). Man giesst in Wasser. — Schuppen aus Ligroïn. Schmelzp.: 165—166°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w., löslich in Ligroïn.

Verbindungen** $C_{20}H_{34}O_2$ (*S. 501*). b) ***Campherpinakon $\left[C_8H_{14}<\substack{CH_2 \\ \vdots \\ C(OH)-}\right]_2$. *B.* Beim Behandeln von Campher, in ätherischer Lösung, mit Natrium und darauf folgender Zersetzung durch Wasser (Beckmann, *B.* **22**, 912; *A.* **292**, 1; *J. pr.* [2] **55**, 36). — Rhombische (Ramsay, *A.* **292**, 3) Pyramiden (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°. Geruch- und geschmacklos. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Für die Lösung von 23 g, zu 100 g in Benzol gelöst, ist $[\alpha]_D$: —27° 2′. Wird von Natrium in siedender Toluollösung nicht angegriffen (Oddo, *G.* **27** I, 206; *R. A. L.* [5] **6** I, 226). Liefert mit Alkohol + verdünnter Schwefelsäure Pinakonen und den Aethyläther des Pinakonanols. Mit Salzsäure, $POCl_3$ oder Acetylchlorid entsteht Chlorpinakonan $C_{20}H_{31}Cl$. Wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder mit Phenylcarbonimid nicht verändert. Wird in ätherischer Lösung von HJ zu Pinakonan reducirt.

***Campherchinon** $C_{10}H_{14}O_2 = C_8H_{14}<\substack{CO \\ \vdots \\ CO}$ (*S. 501*). *B.* Aus Pseudonitrocampheranhydrid (S. 358) durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder durch Erhitzen für sich (Lowry, *Soc.* **73**, 998). Durch Zersetzung des Productes der Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Nitrocampher (S. 358) (L., *Soc.* **75**, 230). Bei der Einwirkung von alkoholischem $AgNO_3$ auf α,α-Bromnitrocampher (S. 359) (Forster, *P. Ch. S.* Nr. 252). — *Darst.* Man löst 25 g Isonitrosocampher (Hptw. Bd. III, S. 492) in 45 ccm Eisessig und fügt langsam 100 g gepulvertes Natriumsulfit hinzu, kocht 1 Stunde, giebt 100 ccm Salzsäure hinzu, kocht wieder ½ Stunde und destillirt den beim Verdünnen und Abkühlen enstehenden Niederschlag mit Dampf (Lapworth, Chapman, *Soc.* **79**, 380). — Ist ausserordentlich oxydirbar (Aschan, *B.* **30**, 657). Giebt durch Reduction mit Zinkstaub in saurer Lösung, sowie mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung den Oxycampher vom Schmelzp.: 203—205° (S. 362) (Manasse, *B.* **30**, 662). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 150° Camphersäure (Oddo, *G.* **27** II, 121). Giebt durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure bei niederer Temperatur eine Säure $C_{10}H_{16}O_3$ (M., Samuel, *B.* **30**, 3157). Durch Einwirkung von Schwefelsäure, welche 5—6% SO_3 enthält, entsteht Campherisochinon (S. 371) (M., S., *B.* **31**, 3259). Bei der Einwirkung von KCN + Eisessig entsteht Oxycyancampher (L., Ch.).

Verbindung $C_{10}H_{12}O_3Br_2$. *B.* Durch tropfenweisen Zusatz von Brom zu trockenem Campherchinon (s. o.) (M., S., *B.* **30**, 3161). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 137—138°. Löst sich fast augenblicklich unter HBr-Abspaltung in Alkali.

Verbindung $C_{10}H_{11}O_3Br_3$. *B.* Durch Stehenlassen von Campherchinon (s. o.) in Bromdampf (M., S., *B.* **30**, 3160). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 197—198°. Löst sich beim Kochen langsam in Alkali unter HBr-Abspaltung.

Hydrazinderivat des Campherchinons, Biscampherchinonmonoketazin, Azocamphanon $C_{20}H_{28}O_2N_2 = C_8H_{14}<\substack{C:N.N:C \\ \vdots \qquad \vdots \\ CO \quad OC}>C_8H_{14}$. *B.* Beim Erhitzen von Diazocampher (vgl. S. 362) (neben Camphenon, vgl. S. 368) (Angeli, *G.* **24** II, 47, 319). Aus Campherchinon (s. o.) und Hydrazinchlorhydrat in Eisessiglösung (Oddo, *G.* **27** II, 117).

— Blättchen. Schmelzp.: ca. 222° (A.); 217—218° (O.). Wird durch conc. Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure in die Componenten zerlegt. Kann zu demselben Aminocampher (S. 359) reducirt werden wie Isonitrosocampher.

Campherchinonsemicarbazon $C_{11}H_{17}O_2N_3 = C_{10}H_{14}O{:}N.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus Campherchinon (S. 370), Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in alkoholisch-wässeriger Lösung (Lapworth, Chapman, *Soc.* **79**, 381). — Farblose, anscheinend rhombische Platten. Schmelzp.: 228—229° (unter Zersetzung).

Campherchinon-Monoxim *und Derivate s. Isonitrosocampher und Derivate, Hptw. Bd. III, S. 492.*

Campherchinon-Dioxim *s. Isonitrosocampher, Hptw. Bd. III, S. 492.*

Campherisochinon $C_{10}H_{14}O_2$ = CH_2——C——CO | $CH_3.C.CH_3$ | $CH_2.HC(CH_3).CO$ (Bredt, Rochussen, Monheim, *A.* **314**, 388). *B.* Durch Einwirkung von 5—6% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure auf Campherchinon (S. 370) (Manasse, Samuel, *B.* **31**, 3258). — Schmelzp.: 113°. Wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Aceton und eine Säure $C_7H_{12}O_3$ ((Spl. Bd. I, S. 246, Nr. 16) gespalten. Giebt bei der Oxydation mit eiskalter, verdünnter Permanganatlösung neben Bernsteinsäure, Aceton und Ameisensäure die ω-Dimethyl-ω-Oxylävulinsäure (Schmelzp.: 97—98°).

3) ****Linkscampher*** CH_2—CH——CH_2 | $C(CH_3)_2$ | CH_2—$C(CH)_3$—CO (*S. 501—502*). *Darst.* Durch Behandlung von Links-Borneol (S. 338) mit Salpetersäure (D: 1,42) (Pope, Harvey, *Soc.* **79**, 76).

l-α-Bromcampher $C_{10}H_{15}OBr = C_8H_{14}<^{CHBr}_{CO}$. *B.* Durch Bromiren von l-Campher (Haller, *C. r.* **105**, 66; Pope, Harvey, *Soc.* **79**, 76). — Nadeln. Schmelzp.: 76°. $[\alpha]_D^{19}$: — 118,2° (0,4172 g in 25,1 ccm Benzollösung).

l-Camphersulfonsäure $C_{10}H_{16}O_4S = C_{10}H_{15}O.SO_3H$. *B.* Aus l-Campher analog der Darstellung der Reychler'schen d-Camphersulfonsäure aus d-Campher (vgl. S. 363) (Pope, Harvey, *Soc.* **79**, 80). — Ammoniumsalz. $[\alpha]_D^{17}$: — 20,7° (0,4965 g in 25,1 ccm wässeriger Lösung). — ac.-Tetrahydro-β-Naphtylaminsalz *s. Spl. Bd. II, S. 329.*

l-Bromcamphersulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4BrS = C_{10}H_{14}BrO(SO_3H)$. *B.* Durch Sulfonirung von l-α-Bromcampher (s. o.) (P., H., *Soc.* **79**, 76). — Ammoniumsalz. $[\alpha]_D^{18,5}$: — 84,2° (0,4559 g in 25,1 ccm Wasser). — ac.-Tetrahydro-β-Naphtylaminsalz *s. Spl. Bd. II, S. 329.*

***l-Campheroxim** $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}{:}N.OH$ (*S. 502*). — l-Campheroxim-d-Camphersulfonat. *Darst.* Aus den ätherischen Mutterlaugen der d-Modification (vgl. S. 365) (Pope, *Soc.* **75**, 1108). — Nadeln. Schmelzp.: 90—91°. $[\alpha]_D^{21}$: — 41,3° (0,5765 g in 25,2 ccm Alkohol).

Campherpinakon aus Linkscampher $C_{20}H_{34}O_2 = \left[C_8H_{14}<^{CH_2}_{C(OH)-}\right]_2$. *B.* Beim Behandeln von Linkscampher in Aetherlösung mit Natrium und darauf folgender Zersetzung durch Wasser (Beckmann, *A.* **292**, 25). — Gleicht ganz dem Campherpinakon aus Rechtscampher (S. 370). Für die Lösung von 23,74 g in 100 g Benzol ist $[\alpha]_D$: + 26° 31′.

4) ****Inactiver Campher, Racemischer Campher*** CH_2—CH——CH_2 | $C(CH_3)_2$ | CH_2—$C(CH_3)$—CO (*S. 502*).

Darst. Eine Lösung von 200 g d-Campher (S. 354) in 250 g Toluol wird allmählich mit 300 g $AlCl_3$ versetzt und 15 Stunden auf 80—85° erhitzt; das Reactionsproduct wird mit Wasser zersetzt, mit Wasserdampf destillirt und das Destillat fractionirt (Debierne, *C. r.* **128**, 1110). Industrielle Darstellung aus Terpentinöl durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 120—130° und darauffolgende Oxydation des so erhaltenen inactiven Borneols (vgl. Hptw. Bd. III, S. 472) s.: Noyes, Patterson, *Am.* **27**, 430; **28**, 482. — Schmelzp.: 178°. Optisch inactiv. Giebt durch Oxydation racemische Camphersäure (Spl. Bd. I, S. 343).

S. 502, Z. 17 v. o. statt: „292°" lies: „208°".

Inactives Campheroxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N.OH$. *B.* Die optischen Antipoden des Campheroxims (S. 365, 371) bilden unter 103° die Racemverbindung, oberhalb eine pseudoracemische Mischung (ADRIANI, *Ph. Ch.* **33**, 468; **36**, 168). Durch Oxydation des inactiven Borneols (Hptw. Bd. III, S. 472) und Behandlung des Productes mit Hydroxylamin (FORSTER, *Soc.* **71**, 1048). — Monokline Tafeln (POPE, *Z. Kr.* **31**, 126). Die Krystalle sind ganz verschieden von den Krystallen der activen Verbindungen. Schmelzp.: 118°. Kann mit Hülfe von d-Camphersulfonsäure (S. 363) in die activen Modificationen zerlegt werden (P., *Soc.* **75**, 1105).

4a) ***1-Hydroxycamphen, 1-Oxycamphen (Enolform des Camphers?)*** $C_{10}H_{16}O$

```
  CH2—CH ——— CH2              CH2—CH ——— CH2
=  |   C(CH3)2         oder        C(CH3)2
  CH— C(CH3)  C.OH             CH2—C ———— C.OH
  └────────────┘                    \CH2/
```

(FORSTER, *Soc.* **81**, 267). *B.* Aus 1-Aminocamphensulfat (Spl. zu Bd. IV, S. 79) durch Kaliumnitrit (F., *Soc.* **79**, 651). — Krystalle. Schmelzp.: 74°. Kp_{750}: 212°. Riecht schwach nach Borneol und Campher. Destillirt unter Atmosphärendruck unverändert. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{19}$: + 34,1° (1,0059 g in 25 ccm absolutem Alkohol). $[\alpha]_D^{20}$: + 29,5° (0,53 g in 25 ccm Benzol). Mineralsäuren führen in Campher (S. 354) über. Mit $FeCl_3$ erfolgt keine Färbung. Indifferent gegen Hydroxylamin und Semicarbazid. Reducirt $KMnO_4$ und entfärbt Brom in Chloroformlösung. Durch Einwirkung von Brom entsteht β-Bromcampher (Schmelzp.: 78°, vgl. S. 356).

Methyläther $C_{11}H_{18}O = C_{10}H_{15}.O.CH_3$. *B.* Aus Hydroxycamphen (15 g) in Methyljodidlösung (45 g) durch Behandlung mit trockenem Silberoxyd (35 g) (F., *Soc.* **81**, 273). — Farbloses Oel von angenehmem Geruch, mit Dampf leicht flüchtig. Kp_{766}: 193—194°. D^{20}_{20}: 0,9314. $[\alpha]_D^{20}$: — 24,5° (0,5012 g in 25 ccm Benzol). Die Lösung in Chloroform entfärbt Brom in der Kälte.

Aethyläther $C_{12}H_{20}O = C_{10}H_{15}.OC_2H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (s. o.) (F., *Soc.* **81**, 274). — Oel. Kp_{760}: 203—204°. Wird durch Brom in β-Bromcampher (S. 356) übergeführt.

5) ****Isocampher, Isofenchon*** (*S. 502*). Constitution (vgl. RIMINI, *R. A. L.* [5] **9** I, 163; ANGELI, *R. A. L.* [5] **6** II, 26; SPICA, *G.* **31** II, 286):

```
         CH:C(CH3).CO
C3H7.CH.CH2 —— CH2
```

? *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. der Pernitrosoverbindung oder der Isopernitrosoverbindung aus Fenchonoxim (S. 377) in 10 Thle. eiskaltes Vitriolöl (R., *G.* **26** II. 509; *C.* **1897** I, 417). — Kp_{33}: 115—117°. n_D: 1,4798. D^{21}: 0,9191 (MAHLA, TIEMANN, *B.* **29**, 2816). Konnte nicht mit Benzaldehyd condensirt werden. Die bei der Oxydation entstehende *Säure $C_8H_{14}O_4$ ist α-Isopropylglutarsäure (Spl. Bd. I, S. 306) (R.). — Das Oxim schmilzt bei 106° und giebt bei der Reduction mit Natrium + Alkohol eine Base $C_{10}H_{21}N$ (Spl. zu Bd. IV, S. 43).

5a) ***β-Isocampher***

```
 CH2—C(OH)—CH
 |   C(CH3)2  ||
 CH2—C(CH3)—CH
```

?. *B.* Aus Camphenaminsulfat (Spl. zu Bd. IV, S. 79) beim Stehen mit wässerigem Natriumnitrit bis zum Aufhören der Krystallabscheidung (DUDEN, MACINTYRE, *A.* **313**, 75). — Monokline Nadeln (sublimirt). Schmelzp.: 102°. $[\alpha]_D^{18}$: + 17° 39′ (2,1265 g in 14,7673 g Holzgeist). Leicht löslich in organischen Mitteln, unlöslich in Wasser. In Aussehen und Geruch dem Campher ähnlich. Addirt Br_2 und HBr. Wird von Permanganat oxydirt. Gegen Chromsäure und Essigsäure ziemlich beständig.

Phenylcarbamidsäureester $C_{17}H_{21}O_2N = C_{10}H_{15}.O.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 112° (D., M., *A.* **313**, 78).

6) ****d-Caron, 3,7,7-Trimethyl-Bicyclo[0,1,4]-heptanon(2):***

```
        CH.CH3
   CH2 /    \ CO
      |      |
   CH2 \    / CH \
        CH ——————  C(CH3)2
```

(*S. 502—503*). *B.* Aus Dihydrocarvon (S. 375) durch Anlagerung von HCl in Eisessiglösung und Wiederabspaltung von HCl durch alkoholische Natronlauge (KONDAKOW, GORBUNOW, *J. pr.* [2] **56**, 256). — Kp_{15}: 99—100°. D^{20}_4: 0,9567. $n_D^{18,8}$: 1,47877 (BRÜHL, *B.* **32**, 1225). Kp_{15}: 101—102°. D^{21}_{21}: 0,9575. n_D^{21}: 1,47664. $[\alpha]_D$ in 10%iger alkoholischer Lösung: + 174,36° (K., G.). Wird von $KMnO_4$ ziemlich leicht oxydirt. Beim Erwärmen mit $KMnO_4$-Lösung entstehen cis- und trans-Caronsäure (Spl. Bd. I, S. 335). Physiologische Wirkung: RIMINI, *R. A. L.* [5] **10** I, 435.

Actives 3-Oxycaron $C_{10}H_{16}O_2$ =

$$CH_2\diagup C(OH)(CH_3) \diagdown CO \;|\; CH_2\diagdown CH \diagup CH > C(CH_3)_2$$

B. 13,5 g actives 1-Oxy-8-Bromtetrahydrocarvon (S. 353) werden in methylalkoholischer Lösung mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. KOH digerirt, bis eine ausgeätherte Probe sich bromfrei erweist (BAEYER, *B.* **31**, 3212). — Geruch- und farbloses, zähflüssiges Oel. Kp_{19}: 134° bis 135°. Leicht löslich in Wasser. Eine Lösung in der doppelten Menge Aether dreht im Decimeterrohre + 32,66°. Eisessigbromwasserstoffsäure führt in actives 1,8-Dibrommenthanon(2) (vgl. S. 375), verdünnte Schwefelsäure in actives Ketoterpin (S. 353) über. Gegen $KMnO_4$ in der Kälte beständig. Wird von Chromsäuregemisch zum activen Methylketon der Homoterpenylsäure (Spl. Bd. I, S. 312) oxydirt.

Carbanilsäureester $C_{17}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5.NH.CO.O.C_{10}H_{15}O$. Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 190° (B., *B.* **31**, 3213).

d-Oxycaronsemicarbazon $C_{11}H_{19}O_2N_3$ = $C_{10}H_{16}O:N.NH.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzpunkt: 197° (B., *B.* **31**, 3213).

d-Oxycaronoxim $C_{10}H_{17}O_2N$ = $C_{10}H_{16}O:N.OH$. Prismen. Schmelzp.: 138° (B., *B.* **31**, 3213).

9) ****Carvenon, 1-Methyl-4-Methoäthylcyclohexen(3)-on(2), p-Menthen(3)-on(2)*** $CH_3.CH<^{CO-CH}_{CH_2.CH_2}>C.CH(CH_3)_2$ (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **31**, 2889) (*S. 503—504*).

B. Beim Eintragen unter Kühlung von Dihydrocarvon (S. 375) in Vitriolöl (BAEYER, *B.* **27**, 1921). Aus Dihydrocarvon durch Behandeln mit HBr in petrolätherischer Lösung und darauf folgende Destillation im Vacuum (KONDAKOW, GORBUNOW, *Ж.* **29**, 302; *C.* **1897** II, 362). Durch Einwirkung der 10-fachen Menge 90%iger Schwefelsäure auf die drei isomeren Dichlorcamphane (Schmelzp.: 160—163°, 157—158° und 187—188°) (S. 355) bei gewöhnlicher Temperatur (BREDT, ROCHUSSEN, MONHEIM, *A.* **314**, 387; vgl. MARSH, GARDNER, *Soc.* **71**, 291; M., HARTRIDGE, *Soc.* **73**, 852). Man erhitzt 200 g Campher (S. 354) mit 800 g concentrirter Schwefelsäure im Oelbade eine Stunde auf 105—110°, verdünnt nach dem Erkalten mit dem doppelten Volumen Wasser und destillirt mit Wasserdampf; das mit Sodalösung und mit Wasser gewaschene und dann getrocknete Destillat wird fractionirt, das zwischen 92° und 111° bei 13 mm Druck Uebergehende mit $^2/_3$ seines Gewichtes an Phenol (um Campher als constant siedende Molecularverbindung zu binden) versetzt und dann nochmals fractionirt (die Campher-Phenol-Verbindung hat Kp_{14}: 92°) (B., R., M., *A.* **314**, 376). — *Darst.* Aus Dihydrocarvon beim Stehen in Petroleumätherlösung mit HBr in der Kälte (K., G., *J. pr.* [2] **56**, 252; K., LUTSCHININ, *J. pr.* [2] **60**, 261). Dihydrocarvon wird mit wasserfreier Ameisensäure gekocht (KLAGES, *B.* **32**, 1519). — Kp_{14}: 111—112°. Kp_{747}: 235—236°. D^{15}: 0,9312 (B., R., M.). Kp_{27}: 121°. D^{20}_4: 0,9263. $n_D^{19,1}$: 1,48377 (BRÜHL, *B.* **32**, 1225). Zeigt das kryoskopische Verhalten eines Ketons (BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 596). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *B.* **30**, 957; *Ph. Ch.* **23**, 310; LÖWE, *W.* **66**, 398. Giebt bei Einwirkung von PCl_5 2-Chlormenthadiën(1,3) (KL., KR., *B.* **32**, 2558). Durch Kochen mit Eisenchloridlösung entsteht Carvacrol. Liefert beim Behandeln mit P_2O_5 Cymol. Bei der Oxydation mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung entsteht α-Methylglutarsäure, 2,6-Dimethyl-Heptanon(5)-Säure(1) und als Hauptproduct 2,6-Dimethyl-5-Methylsäure-Heptanol(5)-Säure(1) (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **31**, 2889). Liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung oder mit Aluminiumamalgam einen Syrup vom Kp_{10}: 180—190° (HARRIES, KAISER, *B.* **32**, 1326). Giebt bei der Condensation mit Benzaldehyd ein Product $C_{24}H_{26}O_2$ (s. u.) (WALLACH, *A.* **305**, 275).

*S. 503, Z. 12—11 v. u. der Passus: „Die Abkömmlinge ..... A. **287**, 381)" ist zu streichen.*

Condensationsproduct aus Carvenon und Benzaldehyd $C_{24}H_{26}O_2$. *B.* Man leitet in ein Gemenge von Carvenon und Benzaldehyd HCl ein, erhitzt das entstehende chlorhaltige Product ($C_{24}H_{26}O_2.HCl$, Schmelzp.: 197°) im Vacuum $^3/_4$ Stunden und destillirt dann (W., *A.* **305**, 270). — Schmelzp.: 170—171°.

***Oxim des Carvenons** $C_{10}H_{17}ON$ = $C_{10}H_{16}:N.OH$ (*S. 503*). *B.* Man lässt auf Dihydrocarvonoxim (Hptw. Bd. III, S. 505) Eisessigbromwasserstoff einwirken und behandelt das entstehende Hydrobromid mit alkoholischem Kali (BAEYER, *B.* **27**, 1921).

***Oxaminooxim** $C_{10}H_{20}O_2N_2$ = $CH_3.CH<^{C(:N.OH).CH_2}_{CH_2 \text{———} CH_2}>C(NH.OH).CH(CH_3)_2$ (*S. 504, Z. 1 v. o.*). *B.* Bei Einwirkung einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung auf Carvenon (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **31**, 2896). — Schmelzp.: 162—163° bezw. 167—168° (bei schnellerem Erwärmen). Giebt bei der Oxydation mit HgO in alkoholischer Lösung einen Nitrosokörper, der in Lösung blau ist.

S. 504, Z. 5—6 v. o. der Passus: „Beim Eintragen .... B. **27**, *1912)" ist zu streichen.*

S. 504, Z. 11—12 v. o. und Z. 21—24 v. o. sind zu streichen.

11) ****Carvotanaceton*** (*S. 504*). Das *{Das Carvotanaceton aus Tanaceton} (vgl. auch Brühl, *B.* **32**, 1225; Semmler, *B.* **33**, 2456) ist nach Harries, Stirm (*B.* **34**, 1927) nicht einheitlich. Es enthält die inactive Form des ***1-Methyl-4-Methoäthylcyclohexen(1)-on(6), Menthen(1)-on(6)*** $CH_3.C\lessdot\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\,.\,CH_2}{CO\,.\,CH_2}\!>CH.CH(CH_3)_2$. Zur Darstellung des letzteren in activer Form fügt man zu einer Lösung von 350 g Carvonhydrobromid (Spl. Bd. II, S. 462) in 1200 ccm $CH_3.OH$ 900 g Zinkstaub in kleinen Portionen unter sehr guter Kühlung, giesst nach etwa 18-stdg. Durchschütteln in 2%ige Salzsäure, äthert aus und destillirt den Aetherrückstand mit Wasserdampf; zur Entfernung des gleichzeitig entstandenen Carvons behandelt man mit Eisessig-HBr, giesst nach ½-stdg. Stehen auf Eis, schüttelt die ätherische Lösung mit $NaHCO_3$-Lösung, destillirt den Aetherrückstand mit Wasserdampf und befreit das Destillat durch Waschen mit verdünnter Natronlauge von Carvacrol (H., St., *B.* **34**, 1930). — Hellgelbes, stark lichtbrechendes Oel von carvonähnlichem, aber schwächerem und süsslicherem Geruch. Kp: 227—228°. Kp_9: 96—97°. D^{10}: 0,9411. D^{19}: 0,9351. α_D^{25}: 49,5° (l = 100 mm). Liefert bei der Reduction mit Zinkstaub + alkoholischer Natronlauge d-Carvomenthon (S. 353), mit Aluminiumamalgam Bimenthyldion (s. u.). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Brenztraubensäure neben einer anderen Säure. Wird von HBr in Eisessig nur sehr langsam verändert. Bei 24-stdg. Stehen entsteht ein bromhaltiges Oel, welches bei der HBr-Abspaltung wieder Menthen(1)-on(6) regenerirt. — Schwefelwasserstoffverbindung $(C_{10}H_{16}O)_2H_2S$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung des Menthen(1)-ons(6) in alkoholischem Ammoniak mit H_2S (H., St., *B.* **34**, 1930). Nadeln (aus absolutem Alkohol oder Essigsäure). Schmelzp.: 222—225°. Zersetzt sich leicht bei häufigem Umkrystallisiren sowie beim Erwärmen mit Alkalien.

Semicarbazon des activen Menthen(1)-on(6) $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. Aus heissem Alkohol regelmässige Tafeln. Unlöslich in Aether. Schmelzp.: 173—174°; bei 170° zusammensinternd (Harries, Stirm, *B.* **34**, 1930).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = CH_3.C\lessdot\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\text{———}CH_2}{C(:NOH).CH_2}\!>CH.CH(CH_3)_2$. *B.* a) Beim eintägigen Stehen molekularer Mengen des Menthenons, Hydroxylaminchlorhydrats und Kaliumcarbonats in der Kälte. b) Bei 4-stdg. Kochen molekularer Mengen des Menthenons, Hydroxylaminchlorhydrats und Natriumbicarbonats in 60%iger alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade (Harries, Stirm, *B.* **34**, 1931). — Prismen. Schmelzp.: 75—77°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird nur sehr schwer beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in die Componenten zurückgespalten.

Oxaminooxim $C_{10}H_{20}O_2N_2 + \frac{1}{2}H_2O = CH_3.CH\lessdot\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(NH.OH).CH_2}{C(:NOH)\text{——}CH_2}\!>CH.CH(CH_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim 8-tägigen Stehen von 1 Mol.-Gew. Menthen(1)-on(6) mit 2 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung (H., St., *B.* **34**, 1932). — Nadeln (aus Aether). Bei 90° zusammensinternd, bei 95—97° schmelzend. Schwer löslich in Aether, leicht in Alkalien. Reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte. Liefert beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure das Oxim $C_{10}H_{16}:NOH$ des Menthenons (s. o.), beim mehrtägigen Durchleiten von Luft das Dioxim $C_{10}H_{16}(NOH)_2$ (s. u.). — Oxalsaures Salz. Krystallinische Masse. Schmelzp.: 130—135°.

Menthandion(2,6)-Dioxim $C_{10}H_{18}O_2N_2 = CH_3.CH\lessdot\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N.OH).CH_2}{C(:N.OH).CH_2}\!>CH.CH(CH_3)_2$. *B.* Man leitet mehrere Tage einen Luftstrom durch die ätherische Lösung des Oxaminooxims aus Menthen(1)-on(6) (s. o.) (H., St., *B.* **34**, 1932). — Farblose Prismen. Schmelzpunkt: 194—196° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol.

Oxime von Halogenderivaten des Carvotanacetons *s.* **Hydrochlorcarvoxime** *und* **Hydrobromcarvoxime** *Hptw. Bd. III, S. 525, 529 und Spl. Bd. III, S. 394.*

Bimenthyldion, 2,2′-Dimethyl-5,5′-Diisopropyl-3,3′-Diketo-Bishexahydrophenyl $(C_{10}H_{17}O)_2$ =

```
[    /CH(CH3)\       ]
  CO          CH—
  |           |
  CH2         CH2
     \CH(C3H7)/      ]2
```

B. Aus dem Menthen(1)-on(6) bei der Reduction mit Aluminiumamalgam (Harries, Stirm, *B.* **34**, 1933). — Isolirt als Phenylhydrazon.

12) ***Dihydrocarvone, 1-Methyl-4-Methoäthenylcyclohexanon(2), p-Menthen(8)-on(2)*** $CH_3.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH_2}{CH_2.CH_2}>CH.C(CH_3):CH_2$ (*S. 504—505*). *B.* Inactives Dihydrocarvon entsteht aus dem Bromadditionsproduct des Nitrosopinens (S. 393) bei der Reduction (WALLACH, *A.* **300**, 290; **313**, 368).

Kp_{18}: 104°. $D^{20}{}_4$: 0,9253. $n_D^{17,5}$: 1,47175 (BRÜHL, *B.* **32**, 1225). Kryoskopisches Verhalten: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 535. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. Giebt beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure Carvenon (S. 373) (KLAGES, *B.* **32**, 1519). Lagert sich auch durch HBr in Petroleumätherlösung sehr leicht um zu Carvenon; das als Nebenproduct gebildete Bromderivat giebt mit Zinkstaub und Alkohol ebenfalls Carvenon. Chlorwasserstoff wird in Eisessiglösung addirt zu Chlorwasserstoffdihydrocarvon (s. u.) (KONDAKOW, GORBUNOW, *J. pr.* [2] **56**, 252). Ueberführung in 2-Chlorcymol: KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2560. Beim Erwärmen mit Bromessigsäureäthylester und Zinkspähnen entsteht ein Ester $C_{10}H_{16}(OH)(CH_2.CO_2.C_2H_5)$ (Dihydrocarveolessigester) (W., *A.* **314**, 164).

Chlorwasserstoffdihydrocarvon(?) $C_{10}H_{17}OCl$. *B.* Aus Dihydrocarvon (s. o.) und HCl in Eisessig bei Zimmertemperatur (K., G., *J. pr.* [2] **56**, 256). — $D^{20}{}_{20}$: 1,0266. Kp_{15}: 155,5—157°. $[\alpha]_D^{20}$: — 11,72°. n_D^{20}: 1,47877. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Caron (S. 372).

*Dibromide $C_{10}H_{16}OBr_2$ (*S. 505, Z. 4—16 v. o.*). Constitution: $(CH_3)BrC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH_2}{CH_2.CH_2}>CH.CBr(CH_3)_2$ [**1,8-Dibrommenthanone(2)**]: BAEYER, *B.* **31**, 3208. *B.* Aus 3-Oxycaron (S. 373) durch Einwirkung von HBr in Eisessig (B., BAUMGÄRTEL, *B.* **31**, 3214). — Liefert beim Schütteln mit Natronlauge 1-Oxy-8-Bromtetrahydrocarvon (S. 353) (B., B., *B.* **31**, 3211).

*S. 505, Z. 23 v. u. statt: „Carveoloxim entsteht" lies: „Carvenonoxim entseht (Baeyer, B. **27**, 1921)"*

Oxim des Chlordihydrocarvons $CH_3.CCl<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NOH).CH_2}{CH_2\text{———}CH_2}>CH.C(CH_3):CH_2$ *s. Limonennitrosylchlorid (S. 394).*

Derivate des Amino-Dihydrocarvoxims *siehe Nitrolamine des Limonens und Dipentens, Hdtw. Bd. III, S. 525, 526, 529.*

Ketoglykol $C_{10}H_{18}O_3$, **p-Menthandiol(8,9)-on(2)** $CH_3.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH_2}{CH_2.CH_2}>CH.C(CH_3)(OH).CH_2.OH$. *B.* Entsteht neben 1-Methyl-4-Aethanoyl-Cyclohexanon(2) bei der Oxydation von Dihydrocarvon mit verdünnter $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, SCHARPENACK, *B.* **28**, 2704). — Krystallinisch. Schmelzp.: 115—120°. Kp_{100}: gegen 200°. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein Keton $C_{10}H_{14}O$ (?) (Kp: ca. 220°), dessen Semicarbazon bei 206° schmilzt. Bei der Oxydation entsteht 1-Methyl-4-Aethanoyl-Cyclohexanon(2). — Das Semicarbazon schmilzt bei 187° (W., SCH.).

Oxim $C_{10}H_{19}O_3N = C_{10}H_{18}O_2:N.OH$. Krystalle. Schmelzp.: 202° (W., SCH.).

14) ***Dihydroeucarvon, 1,1,4-Trimethylcyclohepten(6)-on(3)*** $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CO.CH.CH_3}{CH:CH.CH_2}$ (*S. 505*). Kp_{29}: 96,5°. $D^{20}{}_4$: 0,9222. $n_D^{18,9}$: 1,46739 (BRÜHL, *B.* **32**, 1225). Kp_{16}: 86—87°. Kp: 202—203°. D^{20}: 0,927. n_D: 1,46978 (KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2563). Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ asymmetrische Dimethylbernsteinsäure. Als Oxim mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub reducirt, giebt es ein Product, das durch Behandlung mit Natriumdichromat in Eisessig in Tetrahydroeucarvon (S. 353) übergeht (BAEYER, *B.* **31**, 2068).

Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$. *B.* Bei Einwirkung von PCl_5 auf Dihydroeucarvon (KL., KR., *B.* **32**, 2563). — Kp_{18}: 92—93°. D^{18}: 1,02. n_D: 1,51250. Geht beim Kochen mit Chinolin nicht in Chlorcymol über.

Dihydroeucarvoximjodhydrat $C_{10}H_{18}ONJ$. Schmelzp.: 161—162°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol (BAEYER, *B.* **31**, 2071).

14a) ***Eudesmol.*** *V.* In den Oelen von Eucalyptus goniocalyx, Smithii, camphora, stricta, elaeophora, macrorrhyncha, piperita (SMITH, vgl.: SCHIMMEL & Co., *C.* **1900** I, 907). — *Darst.* Man entfernt aus dem Oel von Eucalyptus macrorrhyncha die bis 190° siedenden Antheile durch fractionirte Destillation. Aus dem Rückstande scheidet sich das Eudesmol krystallinisch ab (SM.). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 79—80°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien. Optisch inactiv. Leicht sublimirbar. Addirt 2 At. Brom und wird mit verdünnter Salpetersäure zu einer bei 165—168° schmelzenden Säure (Isocamphoronsäure?) oxydirt.

Eudesmoldibromid $C_{10}H_{16}OBr_2$ (SM., vgl.: SCH. & Co., *C.* **1900** I, 907). Ziemlich harte, plastische Masse. Schmelzp.: 55—56°.

Dinitroeudesmol $C_{10}H_{14}O_5N_2 = C_{10}H_{14}(NO_2)_2O$. *B.* Durch Einwirkung von kalter conc. Salpetersäure auf Eudesmol (SMITH, vgl.: SCHIMMEL & Co., *C.* **1900** I, 907). — Schmelzp.: 90°. Löslich in Alkohol, Aether und Aceton.

15) ***d-Fenchon*** (*S. 505—506*). Constitution:

```
CH2—CH———CH.CH3
|     C(CH3)2   |
CH2—CH———CO
```

(2,7,7-Trimethyl-Bicyclo[1,2,2]-Heptanon[3]) (WALLACH, *A.* **300**, 319; **319**, 295; GARDNER, COCKBURN, *Soc.* **73**, 713). Kryoskopisches Verhalten: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 531. Giebt, mit Phosphorpentachlorid bei mittlerer Temperatur und dann mit Wasser behandelt, Chlorfenchenphosphonsäure (s. u.), Chlorfenchen $C_{10}H_{15}Cl$ (S. 395) und Chlorfenchenhydrochlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ (s. u.) (G., C., *Soc.* **71**, 1156; **73**, 704). Beim Erhitzen mit Brom im Rohre auf dem Wasserbade entsteht Bromfenchon (S. 377), bei der Einwirkung von Brom auf in PCl_3 gelöstes Fenchon entsteht Tribromfenchan $C_{10}H_{15}Br_3$ (CZERNY, *B.* **33**, 2287). Liefert bei 6-tägigem Kochen mit conc. Salpetersäure Dimethyltricarballylsäure, Diamethylmalonsäure, Isocamphoronsäure, Isobuttersäure, Essigsäure und ein Nitrofenchon (S. 377) (G., C., *Soc.* **73**, 708—713). Giebt beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf 50—100° SO_2 und 4-Aceto-1,2-Xylol (MARSH, *Soc.* **75**, 1058). Verbindet sich mit Phenolen und Chloral zu exothermischen Molekularverbindungen. Vermag Nitrocellulose zu lösen und bildet mit $^1/_2$ Theil derselben eine gelatineartige Verbindung (TARDY, *Bl.* [3] **27**, 603). Wird durch den Thierkörper in die Glykuronsäure eines Oxyfenchons (S. 377) verwandelt (RIMINI, *R. A. L.* [5] **10** I, 244).

Verbindung mit Chloral. *B.* Aus äquimolekularen Mengen der Componenten (TARDY, *Bl.* [3] **27**, 605). — Krystallmasse. Schmelzp.: 25—30°. Dreht in 10%iger alkoholischer Lösung 1,5° (l = 50 mm).

Verbindung mit Phenol. *B.* Aus molekularen Mengen der Componenten, die zuvor auf 60° einzeln erwärmt worden sind (T., *Bl.* [3] **27**, 603). — Flüssig, erstarrt in Methylchlorid nicht. Dreht in 50 mm langer Schicht um + 26,14°. Dissociirt in Gegenwart eines Lösungsmittels mit zunehmender Verdünnung.

Verbindung mit Thymol. Flüssig. Dreht in 50 mm langer Schicht um + 19,20° (T., *Bl.* [3] **27**, 604).

Verbindung mit α-Naphtol. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 51° (T., *Bl.* [3] **27**, 604).

Verbindung mit β-Naphtol. Prismen. Schmelzp.: 57° (T., *Bl.* [3] **27**, 604).

Verbindung mit Eugenol. Flüssig. Giebt in 50 mm langer Schicht eine Ablenkung von + 17,40° (T., *Bl.* [3] **27**, 605).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}{:}N.NH.CO.NH_2$. *B.* Bei der Behandlung einer alkoholischen Lösung der Pernitrosoverbindung aus Fenchonoxim (S. 377) mit der theoretischen Menge von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in der Wärme (RIMINI, *R. A. L.* [5] **9** I, 213). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 186—187°.

*Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}{:}N.OH$ (*S. 506, Z. 17 v. o.*) *Darst.:* RIMINI, *G.* **26** II, 504; *C.* **1897** I, 416; WALLACH, *A.* **315**, 278 Anm. — Schmelzp.: 165° (R.). Liefert beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ein Gemisch zweier (α- und β-) Fencholennitrile (Spl. Bd. I, S. 811), in dem die α-Modification überwiegt (COCKBURN, *Soc.* **75**, 501; WALLACH, v. WESTPHALEN, *A.* **315**, 278). Salpetrige Säure erzeugt die Pernitrosoverbindung $C_{10}H_{16}O_2N_2$ (S. 377) und Fenchoniminnitrat (Hptw. Bd. IV, S. 78).

*β-Isofenchonoxim $C_{10}H_{17}ON$ (*S. 506*) *ist als* Oxydihydrofencholensäurelactam

```
CH2—CH—— CH.CH3
| CH3.C.CH3 |
CH2—CH.NH.CO
```

erkannt worden (MAHLA, *B.* **34**, 3782). *B.* Aus Oxydihydrofencholenamid durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure (M., *B.* **34**, 3782). — Schmelzpunkt: 136—137°. Leicht löslich in siedendem Wasser.

α- und β-Chlorfenchenhydrochlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$. *B.* Durch Einwirkung von 200 g PCl_5 auf 50 g Fenchon bei 35—40° entstehen zwei Isomere. Die α-Verbindung wandelt sich leichter, z. B. durch Erhitzen mit Anilin, in Chlorfenchen (S. 395) um; die β-Verbindung ist gegen Anilin beständig und geht nur langsam durch Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig in dasselbe Chlorfenchen über (GARDNER, COCKBURN, *Soc.* **73**, 704).

„Chlorfenchenphosphonsäure" $C_{10}H_{16}O_3ClP = C_{10}H_{14}ClPO(OH)_2$. *B.* Entsteht neben Chlorfenchen (S. 395) aus Fenchon (50 g) und PCl_5 (200 g) durch sechswöchentliche

Digestion bei gewöhnlicher Temperatur und darauffolgende Zersetzung mit Wasser (Ausbeute: 7 g) (G., C., *Soc.* **71**, 1156). — Farblose Tafeln. Schmelzp.: 196°. $[\alpha]_D$: 7° 56′ in alkoholischer Lösung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Zweibasische Säure. Durch Einwirkung von Brom auf die Lösung des Natriumsalzes entsteht Chlorbromfenchen (S. 395) (G., C., *Soc.* **73**, 707). — $Pb.C_{10}H_{14}O_8ClP$. Unlöslich in Wasser, löslich in Mineralsäuren. Wird beim Neutralisiren unverändert gefällt.

```
                                CH2—CH——CH.CH3
                                 |    ·       |
Bromfenchon C10H15OBr =          |  C(CH3)2   |   .  B. Bei 20-stdg. Erhitzen
                                 |    ·       |
                                CH2—CBr——CO
```

von 10 g Fenchon mit 20 g Brom im Rohre auf dem Wasserbade (Czerny, *B.* **33**, 2291). — Campherähnlich riechendes Oel. Kp_{18}: 131—134° (im Wasserstoffstrome). Sehr flüchtig mit Wasserdämpfen. D^{12}: 1,348. n_D: 1,51013. Dreht im 10 cm-Rohre +11,6°. Bei 6—7-stdg. Kochen mit Zink + Eisessig wird Fenchon regenerirt. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge entsteht α-Fencholensäure (Spl. Bd. I, S. 214).

Ein mit vorstehender Verbindung möglicherweise identisches Bromfenchon erhielt Balbiano (*G.* **30** II, 385). *B.* Man erhitzt 50 ccm Fenchon im Oelbade auf 140—150°, fügt tropfenweise 19,5 ccm Brom in ca. 2 Stunden hinzu, fractionirt durch Destillation mit Wasserdampf, extrahirt den Theil des Destillats, welcher schwerer als Wasser ist, mit Aether und fractionirt nach Verdampfen des Aethers unter vermindertem Druck. — Gelbliches Oel von terpenartigem Geruch. Kp_2: 107°. Kp_{14}: 120°. Unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar. $D^{15}{}_{15}$: 1,328. $[\alpha]_D$: —6,8° in absolutem Alkohol (c = 13,968). Giebt bei der Reduction Fenchon, bei der Oxydation keine Dimethylmalonsäure (Gegensatz zum Fenchon).

Pernitrosoverbindung aus Fenchonoxim $C_{10}H_{16}O_2N_2$. *B.* 5 g Fenchonoxim (S. 376), in 20 ccm reiner Salzsäure und 100 ccm Wasser gelöst, werden mit einer conc. Lösung von 5 g Natriumnitrit versetzt (Rimini, *C.* **1897** I, 416). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 66—67°. Zersetzt sich unter Feuererscheinung und Entweichen von rothen Dämpfen beim Erwärmen. Liefert mit conc. alkoholischem Alkali in der Wärme Fenchon, mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte die Isopernitrosoverbindung $C_{10}H_{16}O_2N_2$ (s. u.), mit conc. Schwefelsäure Isocampher (S. 372), mit Hydroxylamin Fenchonoxim.

Isopernitrosoverbindung $C_{10}H_{16}O_2N_2$. *B.* Durch Einwirkung von kaltem alkoholischen Ammoniak auf die Pernitrosoverbindung (s. o.) (R., *C.* **1897** I, 416). Bei der Behandlung einer alkoholischen Lösung der Pernitrosoverbindung mit der theoretischen Menge von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in der Kälte (R., *R. A. L.* [5] **9** I, 212). — Triklin. Schmelzp.: 88°. Liefert mit conc. Schwefelsäure Isocampher (S. 372) (R., *C.* **1897** I, 416).

Nitrofenchon $C_{10}H_{15}O_3N = C_{10}H_{15}O_2(NO_2)$. *B.* Als Nebenproduct bei der Oxydation von Fenchon mit Salpetersäure (Gardner, Cockburn, *Soc.* **73**, 712). — Kp_{14}: 146—151°.

Oxyfenchon $C_{10}H_{16}O_2$. *B.* Aus der gepaarten Glykuronsäure, welche im Thierkörper nach Darreichung von Fenchon entsteht, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Rimini, *R. A. L.* [5] **10** I, 247). — Krystalle aus Petroleumäther. Schmelzp.: 89°. Kp_{14}: 145—147°. Kp: 253—255°. Nicht sauer. Reagirt nicht mit Phenylisocyanat und entfärbt nicht Permanganat.

Pinakon (?) aus Fenchon $C_{20}H_{34}O_2$ (?). *B.* Neben Fenchocarbonsäure bei der Einwirkung von Natrium und CO_2 auf Fenchon (Wallach, v. Westphalen, *C.* **1899** II, 1052; *A.* **315**, 273). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Spaltet bei der Destillation im Vacuum Fenchon ab unter Bildung einer durchsichtigen, glasartigen, nicht krystallisirenden Masse.

16) ****l*-Fenchon*** (*S. 506*). *B.* Neben inactivem Fenchon aus L-d-Fenchylalkohol (S. 343) durch HNO_3 (Bouchardat, Lafont, *C. r.* **126**, 756). — Schmelzp.: +8,5°. Kp: 193°. D^0: 0,961—0,963. $[\alpha]_D$: —64°.

*Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N.OH$ (*S. 506, Z. 26 v. u.*). Klinorhombische Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 161—163°. $[\alpha]_D$: —52° 20′ in 3%iger alkoholischer Lösung (Bouchardat, Lafont, *C. r.* **126**, 756).

17) ****Citral, 2,6-Dimethyl-Oktadiën(2,6)-al(8)*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CHO$ (*S. 506—507*). [*Die im Hptw. Bd. III, aufgeführten Namen* ***Rhodinal*** (*vgl. über jetziges Rhodinal S. 350*) *und* ***Likareal*** *sind zu streichen.*] Zur Geschichte des Citrals vgl.: Tiemann, *B.* **31**, 3278; Barbier, *Bl.* [3] **23**, 617. — *V.* Im deutschen Rosenöl (Wal-

BAUM, STEPHAN, *B.* **33**, 2305). Im Sassafrasblätteröl (POWER, KLEBER, *C.* **1897** II, 42). Im Lemongrasöl zu 73—82% (TIEMANN, *B.* **31**, 2313; **32**, 831). Im Limetteöl, Mandarinenöl, Backhausiaöl, im Oel von Eucalyptus Steigeriana, im japanischen Pfefferöl, Bayöl und Melissenöl (BERTRAM; vgl. TIEMANN, *B.* **32**, 830). Im Cedroöl (BURGESS, *C.* **1901** II, 1226; **1902** I, 725). — *B.* Durch Destillation von geraniumsaurem Calcium (vgl. Spl. Bd. I, S. 214) mit Calciumformiat [letzte Phase einer über das Methylheptenon (Spl. Bd. I, S. 518) führenden Synthese] (T., *B.* **31**, 827). Ueber die Bildung des Citrals durch Oxydation von Linalool (S. 342, 346) vgl.: T., *B.* **31**, 3283. — *Darst.* Aus Lemongrasöl (vgl. u.), siehe: T., *B.* **31**, 2317. Isolirung aus ätherischen Oelen und Reinigung des rohen Citrals mittels der Natriumbisulfitverbindungen vgl. ferner: T., *B.* **31**, 820, 3318. Trennung von Citronellal (S. 341) und Methylheptenon vermittelst der Natriumdisulfitverbindungen: T., *B.* **32**, 812; vgl. FLATAU, LABBÉ, *Bl.* [3] **19**, 1012; **21**, 1020.

Kp_{12}: 110—112° (T., *B.* **31**, 2317). Kp_{20}: 117—120°. D^{20}: 0,889. n_D^{20}: 1,4884 (T., *B.* **31**, 3312, 3320). Kp_{12}: 111—112°. Kp_{760}: 225—227°. D^{20}: 0,8868. n_D^{20}: 1,48752. Optisch inactiv (STIEHL, *J. pr.* [2] **58**, 81). Citral ist in flüssiger Luft löslich (ERDMANN, *J. pr.* [2] **61**, 227). Wird beim Kochen mit einem wässerigen Alkali in Acetaldehyd und Methylheptenon gespalten (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 175; T., *B.* **32**, 107). Geht bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge in Polycitral (S. 379) über (L., *Bl.* [3] **21**, 407). Bei Einwirkung von Säuren entsteht Cymol (Spl. Bd. II, S. 20). Durch Alkalien und Säuren lässt sich eine Verschiebung der doppelten Bindung im Citral und Verwandelung in einen isomeren Aldehyd nicht bewirken (T., *B.* **32**, 107). Durch Einwirkung von H_2SO_4 in Gegenwart von Essigester entsteht Methylisopropylidencyclohexenol (Spl. Bd. I, S. 88). Beim Reduciren mit Zink in Eisessigalkohol entsteht Tetramethylhexadekatetrendiol (Spl. Bd. I, S. 97) (V., *Bl.* [3] **21**, 408, 413). Liefert bei der Einwirkung der äquimolekularen Menge Jodessigsäureäthylester in Gegenwart von Zinkpulver und darauffolgendem Zersetzen des Reactionsproductes mit 20%iger Schwefelsäure in geringer Ausbeute Citrylidenessigsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 218) und ein Lacton $C_{14}H_{20}O_3$ (TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 601).

Ueber den Nachweis durch Ueberführung in Citral-β-Naphtocinchoninsäure (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 460) (DÖBNER) vgl.: T., *B.* **31**, 3324. Quantitative Bestimmung durch Ueberführung in Citralidencyanessigsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 682) oder mittels der Bisulfitverbindungen (vgl. unten) s.: T., *B.* **31**, 3324.

Das gewöhnliche Citral ist ein Gemisch zweier stereoisomerer Modificationen (Citral a und Citral b) (T., KERSCHBAUM, *B.* **33**, 877; vgl. BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **121**, 1159). Es lässt sich durch kurzes Schütteln mit alkalischer Cyanessigsäurelösung (Spl. Bd. I, S. 677) zerlegen: Citral a verbindet sich schnell mit der Säure, Citral b weniger schnell (T., K., *B.* **33**, 880).

Citral a. *Darst.* 1 kg normale Citraldisulfitverbindung (s. u.) wird in 3 L. Wasser verteilt, mit 1 L. Aether überschichtet, mit 500 g wasserfreier Soda versetzt und mehrere Male während 1 Stunde geschüttelt; in den Aether gehen 300 g Citral a (T., *B.* **32**, 117). — Kp_{20}: 118—119°. D^{20}: 0,8898. n_D: 1,4891. Bei der Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat + Eisessig und von Semicarbazidchlorhydrat + Natriumacetat in alkoholischer Lösung entsteht nur die bei 164° schmelzende Modification des Citralsemicarbazons (S. 379). Bei der Oxydation und Condensation verhält sich Citral a wie reines, gewöhnliches Citral. Geht bei Einwirkung von Alkalien in das Citral b (s. u.) über (BOU., *Bl.* [3] **21**, 423). Nach Verfütterung von Citral a tritt im Harn eine zweibasische Säure $C_{10}H_{14}O_4$ (Spl. Bd. II, S. 1026) auf, während diese Säure aus Citral b nicht gebildet wird (HILDEBRANDT, *A. Pth.* **45**, 128; vgl. auch *A. Pth.* **46**, 261).

Citral b. *V.* Im Lemongrasöl und Verbenaöl (T., K., *B.* **33**, 878). — *Darst.* Zu den bei Abscheidung von Citral a (s. o.) verbleibenden wässerigen Laugen setzt man NaOH hinzu und äthert aus; das dann erhaltene Product behandelt man nochmals mit Disulfit, um das in dem erhaltenen Oel noch enthaltene Citral a abzuscheiden. Das nach mehrmaliger methodischer Wiederholung dieser Operationen entstehende Citral b enthält immer noch 30—50% Citral a (T., *B.* **32**, 119). — Kp_{12}: 102—104°. D^{19}: 0,888. n_D: 1,49001 (T., K.). Kp_{20}: 117—118°. D^{20}: 0,8888. n_D^{20}: 1,4895. Giebt bei Einwirkung von Semicarbazid bis zu 70% der bei 171° schmelzenden Modification des Citralsemicarbazons (S. 379). Bei der Oxydation und Condensation verhält sich Citral b wie gewöhnliches Citral. Geht bei Einwirkung von Säuren in Citral a (s. o.) über (BOU., *Bl.* [8] **21**, 423).

Normale Citralnatriumdisulfitverbindung $C_{10}H_{17}O_4SNa = C_9H_{15}.CH(OH).SO_3Na$. *Darst.* 100 g Citral werden mit einer Lösung von 100 Thln. kryst. Natriumsulfit $Na_2SO_3 + 7H_2O$, 200 Thln. H_2O und 25 Thln. Eisessig geschüttelt, die Krystalle abgepresst und mit Aether, welcher mit etwas Alkohol versetzt ist, gewaschen (T., *B.* **31**, 3311). — Das Salz wird bereits beim Versuch, es in warmem Wasser aufzulösen, zersetzt, lässt sich aber

aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Eisessig unverändert umkrystallisiren. Das Citral lässt sich daraus nicht quantitativ (Verlust 10—15%) abscheiden.

Citralhydromonosulfonsaures Natrium $C_{10}H_{17}O_4SNa = C_9H_{16}(SO_3Na).COH$. *Darst.* Das labile citraldihydrodisulfonsaure Natrium (s.u.) wird mit Citral geschüttelt (T., *B.* **31**, 3322). — Ist leichter löslich in Methylalkohol als die dihydrodisulfonsauren Natriumsalze. Wird bei Zusatz von NaOH sofort unter Abspaltung von Citral zersetzt.

Labiles Dihydrodisulfonsäurederivat des Citrals $C_{10}H_{18}O_7S_2Na_2? = C_9H_{17}(SO_3Na)_2.COH$? *Darst.* Eine durch wenig Phenolphtaleïn rothgefärbte Lösung von 350 g Natriumsulfit $Na_2SO_3 + 7H_2O$ in 1 L. Wasser wird mit 100 g Citral geschüttelt, indem man allmählich titrirte 20%ige Schwefelsäure in dem Maasse zusetzt, dass die Lösung immer hellroth bleibt (T., *B.* **31**, 3315; vgl. STIEHL, *J. pr.* [2] **58**, 78; **59**, 498). — Krystalle (aus Methylalkohol). Reagirt mit Semicarbazid. Alkalien regeneriren fast quantitativ das Citral. Durch längere Einwirkung von Säuren entsteht das stabile Dihydrodisulfonsäurederivat (s. u.).

Stabiles Dihydrodisulfonsäurederivat des Citrals $C_{10}H_{18}O_7S_2Na_2 = C_9H_{17}(SO_3Na)_2.COH$. *Darst.* Die normale Disulfitverbindung (S. 378) wird in Wasser vertheilt und bis zur Lösung mit Wasserdampf destillirt, oder sie wird mit Chloroform am Rückflusskühler gekocht (T., *B.* **31**, 3313). — Ist durch Alkalihydrat weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° zu zerlegen. Reagirt mit Phenylhydrazin.

***Citralsemicarbazone** $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$ (*S. 507*). Vgl. über die Citralsemicarbazone: BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **121**, 1159; TIEMANN, *B.* **31**, 3330; BOU., *Bl.* [3] **21**, 419; T., KERSCHBAUM, *B.* **33**, 881. Die Modification vom Schmelzp.: 164° (Semicarbazon des Citrals a) entsteht direkt zu 60—70° der theorethischen Ausbeute, wenn 5 Thle. gewöhnliches Citral in 30 Thln. Eisessig gelöst und mit der Lösung von 4 Thln. Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser versetzt werden. In der Mutterlauge befindet sich die zweite, in Blättchen vom Schmelzp.: 171° krystallisirende Modification (vom Semicarbazon des Citrals b). Ein Gemenge der beiden Producte schmilzt bei 135°. Aus den Semicarbazonen lässt sich das Citral durch Versetzen mit saurem Kaliumsulfat oder Schwefelsäure und Destillation im Dampfstrome regeneriren. Hierbei werden 70—80% des Citrals in Cymol verwandelt; aus dem Semicarbazon des Citrals b erhält man bei der Spaltung ein Gemenge von Citral a und Citral b.

Semicarbazon des labilen citraldihydrodisulfonsauren Natriums (vgl. oben) $C_{11}H_{21}O_7N_3S_2Na_2 = C_9H_{17}(SO_3Na)_2.CH:N.NH.CO.NH_2$. Weisses Pulver. Spaltet beim Eindampfen, wenn die Lösung alkalisch ist, leicht Natriumsulfit ab (TIEMANN, *B.* **31**, 3318).

Citralsemioxamazon. *B.* Aus Citral und Semioxamazid (KERP, UNGER, *B.* **30**, 590). — Undeutlich krystallinische, weisse Masse aus Alkohol. Schmelzp.: 190—191°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether.

Oxim des Citrals b $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N.OH$. Kp_{11}: 136—138° (TIEMANN, KERSCHBAUM, *B.* **33**, 881).

Polycitral $(C_{10}H_{16}O)_n$. *B.* Durch Einwirkung von 1%iger alkoholischer Kalilauge auf Citral (LABBÉ, *Bl.* [3] **21**, 407). — Weisses, geruchloses Pulver. Schmelzp.: 81—82°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

17a) ***Cyclocitrale.*** Ein Gemisch zweier structurisomerer Cyclocitrale entsteht, wenn man Citral (S. 377—378) mit Cyanessigsäure condensirt und die entstehende Citralidencyanessigsäure (a oder b) in ihr cyclisches Isomeres durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt; letzteres spaltet man durch Alkalihydrat, eventuell unter Zusatz eines Oxydationsmittels (STREBEL, D.R.P. 108335; *C.* **1900** I, 1177; TIEMANN, *B.* **33**, 3719). Man condensirt Citral mit Anilin (oder anderen primären Aminen), behandelt das Condensationsproduct mit conc. Schwefelsäure, giesst auf Eis, verdünnt mit Wasser und destillirt mit Wasserdampf (HAARMANN, REIMER, D.R.P. 123747; *C.* **1901** II, 716). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Siedet bei 15 mm zwischen 80° und 100°. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Giebt mit Aceton durch alkalische Agentien Jonon (H., R., D.R.P. 116637; *C.* **1901** I, 148). Ist weniger giftig als Citral (HILDEBRANDT, *A. Pth.* **46**, 266).

α-Cyclocitral $\begin{matrix} CH_2.C(CH_3)_2.CH.CHO \\ \cdot \qquad\qquad \cdot \\ CH_2—CH{=}C.CH_3 \end{matrix}$ ist nicht rein isolirt.

β-Cyclocitral $\begin{matrix} CH_2.C(CH_3)_2.C.CHO \\ \cdot \qquad\qquad \cdot\cdot \\ CH_2—CH_2—C.CH_3 \end{matrix}$ scheidet man als Semicarbazon ab, welches dann durch Phtalsäureanhydrid zerlegt wird (T., *B.* **33**, 3721). — Oel. Kp_{10}: 88—91° (uncorr.). Kp_{15}: 95—100° (uncorr.). D^{15}: 0,959. n_D^{15}: 1,49715. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat β-Cyclogeraniumsäure und Geronsäure.

Additionsproduct von Semicarbazid und β-Cyclocitral $C_{11}H_{21}O_2N_3$. Nadeln aus Essigester + Benzol. Zersetzungspunkt: ca. 250° (TIEMANN, *B.* **33**, 3722).

Semicarbazon des β-Cyclocitrals $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. Prismen mit 1 Mol. CH_4O aus Methylalkohol; Schmelzp.: 165—166°. Blättchen aus Essigester; Schmelzp.: 166—167° (T., *B.* 33, 3721). Lässt sich mit Säuren quantitativ spalten (SCHMIDT, *B.* **34**, 2451).

17b) ***Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ aus Myrcenol, 2,6-Dimethyl-Oktadiën(2,5)-al(8)*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH:C(CH_3).CH_2.CHO$. *B.* Bei der Oxydation von Myrcenol (S. 349) mit Chromschwefelsäuregemisch (BARBIER, *C. r.* **132**, 1048). — Kp_{10}: 110°.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. Krystallpulver. Schmelzp.: 195—196° (BARBIER, *C. r.* **132**, 1048).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N.OH$. Kp_{10}: 148—150° (BARBIER, *C. r.* **132**, 1048).

18a) ***Limonenol, 1-Methyl-4-Methoäthenyl-Cyclohexen(1)-ol(6)*** $CH_3.C\lessgtr{}^{CH(OH).CH_2}_{CH——CH_2}>CH.C(:CH_2).CH_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Limonen (S. 393) (GENVRESSE, *C. r.* **132**, 414). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{15}. 135°. D^{18}: 0,9669. $[\alpha]_D^{17}$: +19° 21′. n_D^{18}: 1,497. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Limonenon (S. 86). — *Derivate des Limonenols sind vielleicht die im Hptw. Bd. III, S. 504, Z. 7—10 u. 13—20 v. o. aufgeführten Carveolverbindungen.*

18b) ***Lippial.*** *V.* In dem ätherischen Oele von Lippia citriodora (enthält etwa 70% Lippial) (BARBIER, *Bl.* [3] **21**, 635; DURAND, HUGUENIN & Co., D.R.P. 118288; *C.* **1901** I, 711; vgl. dagegen KERSCHBAUM, *B.* **33**, 885). — Kp_{10}: 106—108°. Wird durch Combination mit $NaHSO_3$ und Wiederabscheidung in Citral (S. 377—378) übergeführt.

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N(OH)$. Kp_{10}: 119—120° (BARBIER, *Bl.* [3] **21**, 635; DURAND, HUGUENIN & Co., D.R.P. 118288; *C.* **1901** I, 711). Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung entsteht Citraloxim (Hptw. Bd. III, S. 507). Mit Essigsäureanhydrid entstehen nur geringe Mengen Nitril.

18c) ***Menthenone*** *s. Terpenone, Hptw. Bd. III, S. 511 u. Spl. Bd. III, S. 385; siehe ferner Spl. Bd. III, S. 373 Nr. 9, S. 374 Nr. 11, S. 375 Nr. 12, S. 383 Nr. 23, S. 384 Nr. 23a und 23b.*

19a) ***Pinenol.*** *B.* In Pinen (S. 391) oder Terpentinöl, welches durch eine Kältemischung abgekühlt ist, wird Stickstoffdioxyd geleitet (GENVRESSE, *C. r.* **130**, 918; *A. ch.* [7] **20**, 394). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{38}: 143°. Kp_{740}: 225°. D^0: 0,9952. n_D: 1,497. $[\alpha]_D$: —14,66°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Addirt 1 Mol. Brom. Zersetzt sich bei Einwirkung von P_2O_5 in H_2O und Cymol. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Pinenon $C_{10}H_{14}O$ (S. 86).

Pinenylacetat $C_{12}H_{18}O_2 = C_{10}H_{15}.O.CO.CH_3$. Lavendelölartig riechendes Oel. Kp_{40}: 150° (GENVRESSE, *C. r.* **130**, 918; *A. ch.* [7] **20**, 401).

19b) ***Pinocamphon.*** *B.* Eine Lösung von 5 g Nitrosopinen (S. 393) in 40 ccm Eisessig wird bis zur beginnenden Trübung mit Wasser und dann mit viel Zinkstaub versetzt und nach Verlauf der ersten Reaction 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt (WALLACH, *C.* **1898** I, 574; *A.* **300**, 287). — Terpentinartig riechendes Oel. Kp: 211—213°. D: 0,959. n_D^{21}: 1,47274. Giebt bei der Reduction mit Natrium und Alkohol Pinocampheol. Addirt weder Halogen noch Halogenwasserstoff. Entfärbt nicht $KMnO_4$ in der Kälte. — Das Semicarbazon schmilzt bei 199—200° (W., *C.* **1898** I, 574).

Pinocamphonoxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N.OH$. Schmelzp.: 86—87° (W., *C.* **1898** I, 574). Liefert bei der Reduction mit Natrium in Alkohol Pinocamphylamin, durch Einwirkung von P_2O_5 Pinocamphonitril $C_{10}H_{15}N$ (WALLACH, *A.* **313**, 367).

20) **Pinol* $CH_3.C\lessgtr{}^{CH.CH_2}_{CH.CH_2}>CH.C(CH_3)_2$ (O-Brücke) (*S. 507—508*). Zur Constitution vgl. auch: KANONNIKOW, *Ж.* **33**, 101; *C.* **1901** I, 1190. — Kryoskopisches Verhalten: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 537.

Optisch actives Pinol entsteht aus activem cis-Pinolglykol-2-Chlorhydrin (S. 392) durch Zinkstaub (WAGNER, SLAWINSKI, *B.* **32**, 2071). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{752}: 183—184°. Kp_{22}: 77°. — Dem gewöhnlichen inact. Pinol

ganz ähnlich. Liefert mit $KMnO_4$ das d-trans-Pinolglykol (S. 382), mit Brom unter Racemisirung das inactive Pinoldibromid (Hptw. Bd. III, S. 507).

Iso-Pinoldibromid $C_{10}H_{16}OBr_2$. *B.* Aus Pinoltribromid (s. u.) durch Einwirkung von Silberacetat in Essigäther oder durch Erwärmen mit Chinolin in Benzol (WALLACH, *A.* **306**, 270). — Durchsichtige Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 94°. Mit Wasserdampf flüchtig. Giebt mit Brom ein Tetrabromid $C_{16}H_{16}OBr_4$ (s. u.), mit HBr gewöhnliches Pinoltribromid, beim Kochen mit wässeriger Kalilauge inact. Carvon, bei der Reduction mit Zinkstaub in Eisessig Pinolon (S. 382).

***Pinoltribromid, Pinolbromhydrobromid** $C_{10}H_{17}OBr_3$ (*S. 508, Z. 4 v. o.*). Giebt mit Silberacetat in Eisessig den Ester $C_{10}H_{17}OBr_2(C_2H_3O_2)$ (s. u.) (W., *A.* **306**, 269), mit Silberacetat in Essigester aber Iso-Pinoldibromid (s. o.). Durch längeres Erwärmen mit 10%iger Kalilauge entsteht inact. Carvon, durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure Pinolon (S. 382).

Verbindung $C_{12}H_{20}O_3Br_2 = C_{10}H_{17}OBr_2.O.CO.CH_3$. *B.* Bei Einwirkung von Silberacetat auf Pinoltribromid (s. o.) in Eisessiglösung (W., *A.* **306**, 269). — Schmelzp.: 118—120°.

Pinoltetrabromid $C_{10}H_{16}OBr_4$. *B.* Aus Iso-Pinoldibromid (s. o.) und Brom (W., *A.* **306**, 272). — Harte Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 132°.

Das im Hptw. Bd. III, S. 508, Z. 10 v. o. aufgeführte ***Pinolnitrosochlorid** *ist der kryoskopischen Bestimmung zufolge* **Pinolbisnitrosochlorid** $C_{20}H_{32}O_4N_2Cl_2$. Schmelzp.: 116—120° (bei raschem Erhitzen) (WALLACH, *A.* **306**, 278). Löst sich bei niederer Temperatur farblos, bei gewöhnlicher Temperatur mit blauer Farbe. Durch Einwirkung von HCl in Essigester — theilweise auch beim Aufbewahren — entsteht Pinolisonitrosochlorid (s. u.).

Pinolisonitrosochlorid $C_{10}H_{16}O.NOCl$. *B.* Beim Aufbewahren von Pinolbisnitrosochlorid (s. o.) oder beim Einleiten von HCl in die Lösung desselben in Essigäther (W., *A.* **306**, 280). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 131°. Zersetzt sich bei 150°. Mit Basen entstehen dieselben Nitrolamine (vgl. Hptw. Bd. III, S. 508) wie aus Pinolbisnitrosochlorid.

Verbindung (Pinolisonitrosomethylat) $C_{11}H_{19}O_3N = C_{10}H_{15}O(:N.OH)(O.CH_3)$. *B.* Beim Erwärmen von Pinolisonitrosochlorid (s. o.) oder Pinolbisnitrosochlorid (s. o.) mit Methylalkohol (W., *A.* **306**, 281). — Nadeln. Schmelzp.: 138°.

Verbindung (Pinolisonitrosoäthylat) $C_{12}H_{21}O_3N = C_{10}H_{15}O(:N.OH)(O.C_2H_5)$. Schmelzp.: 100° (W., *A.* **306**, 282).

S. 508, Z. 15 v. o. statt: „B. 253" lies: „A. 253".

21) ***Pinolhydrat, Sobrerol, p-Menthen(1)-diol(6,8), 1-Methyl-4-Methoäthylol(4¹)-Cyclohexen(1)-ol(6)*** $C_{10}H_{18}O_2[C_{10}H_{16}O + H_2O] = CH_3.C\lessdot{}^{CH(OH).CH_2}_{CH\text{———}CH_2}\gtrdot CH.C(OH)(CH_3)_2$ (*S. 508—509*). Zur Geschichte des Sobrerols siehe: GINSBERG, *Ж.* **29**, 260; *C.* **1897** II, 419. — *V.* Stets in altem Terpentin (französischem) (G., *Ж.* **29**, 260; *C.* **1897** II, 419). — *B.* Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf cis-1,2-Dichlormenthandiol(6,8) (WAGNER, SLAWINSKI, *B.* **32**, 2076). — Giebt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 105—115° ein Diacetylderivat (s. u.), während Dehydratationsproducte nicht nachzuweisen sind (G., *Ж.* **29**, 249; *C.* **1897** II, 417). Mit conc. Schwefelsäure entsteht eine himbeerrothe Färbung (G.).

***Diacetat** $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(O.CO.CH_3)_2$ (*S. 508*). Kp_{14}: 159—161,5° (GINSBERG, *Ж.* **29**, 249; *C.* **1897** II, 417).

***Pinolglykole** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3.C(OH)\lessdot{}^{CH(OH).CH_2}_{CH\text{———}CH_2}\gtrdot CH.C(CH_3)_2$ (*S. 508—509*), mit O-Brücke zwischen C(OH) und $C(CH_3)_2$.

Die von Wallach (A. **291**, *311, 355) aus Pinoldibromid oder aus Pinolglykoläther dargestellte Verbindung (S. 508, Z. 4—1 v. u.) ist verschieden von der von Wagner (Ж.* **26**, *328) aus Pinol dargestellten (S. 508, Z. 1 v. u. bis S. 509, Z. 1 v. o.) Verbindung; erstere wird als cis-, letztere als trans-Modification bezeichnet (vgl. auch Ginsberg, Ж.* **29**, *267; C.* **1897** *II, 420).*

a) Pinolglykol von WALLACH: cis-Modification des Pinolglykols. *Auf diese Verbindung bezw. ihre Derivate beziehen sich die Angaben des Hptw. Bd. III, S. 508, Z. 4 v. u. bis S. 509, Z. 18 v. o., mit Ausnahme der Angaben von Wagner, S. 508, Z. 1 v. u. bis S. 509, Z. 1 v. o., sowie S. 509, Z. 12—13 v. o.; letztere Angaben vgl. sub trans-Pinolglykol unter b* (S. 382). *B.* Als Nebenproduct bei der Einwirkung von Silberacetat auf Pinoldibromid (Hptw. Bd. III, S. 507) in einer Lösung von Eisessig (SLAWINSKI, *Ж.* **30**, 195; *C.* **1898** II, 543). — Schmelzp.: 123—124°. Kp_{12}: 158—159°. Schwer löslich in Ligroïn (WAGNER, SL., *B.* **32**, 20). Oxydation mit $KMnO_4$ giebt Terpenylsäure und Essigsäure. Mit 2%iger Salzsäure erhitzt, dehydratisirt es sich unter Bildung ungesät-

tiger Producte. Giebt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° nur Diacetat (s. u.) (GINSBERG, *Ж.* **29**, 249; *C.* **1897** II, 418).

*Diacetat $C_{14}H_{22}O_5 = C_{10}H_{16}O(O.CO.CH_3)_2$ (*S. 509, Z. 11—12 v. o.*). *B.* Bei der Einwirkung von $CH_3.CO_2.Ag$ auf Pinoldibromid (Hptw. Bd. III, S. 507) in einer Lösung von Eisessig (SL., *Ж.* **30**, 195; *C.* **1898** II, 543). — Krystalle. Schmelzp.: 97°. $Kp_{8,5}$: 151° bis 152° (W., SL., *B.* **32**, 20). Giebt beim Verseifen das Glykol von WALLACH (s. o.).

*Pinolglykoläther, cis-Pinoloxyd $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3.C\langle{}^{CH.CH_2}_{CH.CH_2}\rangle CH.C(CH_3)_2$ (mit O-Brücken)

(*S. 509, Z. 15 v. o.*). *B.* Aus cis-1,2-Dichlormenthandiol(6,8) durch Einwirkung von Kali (W., SL., *B.* **32**, 2075). Durch folgeweise Einwirkung von HClO und von Alkali auf französisches Terpentinöl (W., SL., *B.* **32**, 2065). Durch Einwirkung von KOH bei Zimmertemperatur auf das Chlorhydrin aus Pinol (vgl. unten) (G., *Ж.* **30**, 681; *C.* **1899** I, 50). — Kp_{16}: 92—93° (W., SL.).

b) Pinolglykol von WAGNER, trans-Modification des Pinolglykols. α) Inactives trans-Pinolglykol. *B.* Aus Pinol (S. 380) durch $KMnO_4$ {(W., *Ж.* **26**, *328*;} W., SL., *B.* 32, 2067). Neben anderen Producten bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Pinen (W., G., *B.* **29**, 887). — Krystallisirt in rhombischen Prismen vom Schmelzp.: 126—127° und in monoklinen Tafeln vom Schmelzp.: 128—129° (MOROSEWITSCH, WULFF). Sublimirbar. Kp_{760}: 281—282°. Kp_{12}: 157—158°. Oxydation mit $KMnO_4$ in 5%iger Lösung (4 Atome Sauerstoff auf 1 Molekül) giebt Terpenylsäure und Essigsäure und wenig Terebinsäure. Beim Erhitzen mit isocyansaurem Phenyl in geschlossener Röhre erhält man ein Gemisch vom Mono- und Di-Carbanilsäurederivat (Schmelzp.: 151° bis 154°). Mit 2%iger Salzsäure erhitzt, dehydratisirt es sich unter Bildung ungesättigter Producte (SL., *Ж.* **30**, 195; *C.* **1898** II, 543).

Diacetat $C_{14}H_{22}O_5 = C_{10}H_{16}O(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Glykols (s. o.) mit Essigsäureanhydrid {(WAGNER, *Ж.* **26**, 329;} SL., *Ж.* **30**, 195; *C.* **1898** II, 543; W., SL., *B.* **32**, 2067). — Erstarrt sehr schwer. Schmelzp.: 37—38°. Kp_{17}: 165—167°. $Kp_{10,5}$: 154—155°. D^{20}_{20}: 1,1360. Schwer löslich in Wasser. Giebt bei der Verseifung dasselbe Glykol, aus dem es hergestellt wurde.

β) Actives (d-)trans-Pinolglykol. *B.* Aus activem Pinol (S. 380) durch Permanganat in der Kälte (W., SL., *B.* **32**, 2072). — Schmelzp.: 73—74,5°. Sublimirbar und im Vacuum destillirbar. Die alkoholische Lösung dreht nach rechts. In Aether und Essigester leicht löslich. Oxydation führt zur Bildung von Essigsäure, Terpenylsäure und Terebinsäure.

Chlorhydrin des Pinolglykols $C_{10}H_{17}O_2Cl = CH_3.CCl\langle{}^{CH(OH).CH_2}_{CH——CH_2}\rangle CH.C(CH_3)_2$ (mit O-Brücke)

(*Stellungsisomeres s. S. 392*). *B.* Durch Addition von ClOH an Pinol (S. 380) (GINSBERG, *Ж.* **30**, 681; *C.* **1899** I, 50). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 52—54°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Essigester, schwer in Wasser, löslich in Ligroïn. Liefert durch Einwirkung von KOH Pinolglykoläther (s. o), durch Oxydation mit CrO_3 ein Keton $C_{10}H_{15}O_2Cl$ (Schmelzp.: 74—75,5°).

Nopinolglykol $C_{10}H_{18}O_3 = CH_2(OH).C(OH)\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH\ .CH_2}\rangle CH.C(CH_3)_2$ (?) (mit O-Brücke). *B.* Findet sich in geringer Menge unter den Producten, welche aus französischem Terpentinöl durch folgeweise Einwirkung von HClO und von Alkali entstehen (WAGNER, SLAWINSKI, *B.* **32**, 2082). — Fächerartig angeordnete Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 126—127°. Conc. Schwefelsäure färbt roth. Durch $KMnO_4$ entsteht keine Essigsäure, sondern ein saurer Syrup, der erst bei weiterer Behandlung mit HNO_3 Terebinsäure und Terpenylsäure liefert.

21a) ***Pinolon.*** *B.* Entsteht neben Pinolol (S. 350) bei 15—20 Minuten langem Kochen von 20 g Pinoltribromid (S. 381) mit 80 ccm Eisessig, 25 ccm Wasser und 15 g Zinkstaub (WALLACH, *A.* **281**, 155; W., STIEHL, *B.* **28**, 2710). Durch Reduction von Iso-Pinoldibromid (S. 381) mit Zinkstaub in Eisessig (W., *A.* **306**, 275). — Kp: 214—217°. D^0: 0,916. n_D: 1,46603 bei 20°.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 158° (WALLACH, STIEHL).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N.OH$. Flüssig. Kp_{15}: 150° (WALLACH, STIEHL). Liefert bei der Reduction eine Base $C_{10}H_{19}N$.

23) ****Pulegon, 1-Methyl-4-Methoäthylidencyclohexanon(3), p-Menthen(4:8)-on(3)*** $(CH_3)_2C:C<^{CO.CH_2}_{CH_2.CH_2}>CH.CH_3$ (*S. 509—511*). *B.* Aus α-Isopulegon (S. 384) durch 24-stdg. Stehen mit Barytwasser in Alkohol (HARRIES, RÖDER, *B.* **32**, 3371; vgl. TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **30**, 29). — Kryoskopisches Verhalten: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 533. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. Bei der Reduction mit Aluminiumamalgam entsteht Bispulegon (s. u.) (H., R.). Das durch Einwirkung von Brom in Eisessig entstehende Bromid zersetzt sich beim Erwärmen unter Bildung von 1-Methylcyclohexanon(3) (Spl. Bd. I, S. 517) und m-Kresol (Spl. Bd. II, S. 428). Durch Einwirkung von PCl_5 entsteht 3-Chlormenthadiën(2,[4:8]) (Spl. Bd. II, S. 14) (KLAGES, *B.* **32**, 2564). Liefert bei der Einwirkung der äquimolekularen Menge Jodessigsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 179) in Gegenwart von Zinkpulver und darauffolgendem Zersetzen des Reactionsproductes mit 20%iger Schwefelsäure Pulegolessigsäureäthylester (TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 601). Physiologische Wirkung: MARTIUS, *C.* **1899 II**, 1031; LINDEMANN, *Z. B.* **39**, 1; *A. Pth.* **42**, 361.

S. 509, Z. 10—8 v. u. sind zu streichen.
S. 509, Z. 3 v. u. statt: „$C_{10}H_{15}(N.OH)NO$" lies: „$C_{10}H_{14}(:N.OH)_2$".

S. 510, Z. 1 v. o. In der Kernformel ist unten zweimal statt: „$CH_3.\overset{\overset{C}{\cdot}}{C}.CH_3$" *zu lesen:* „$CH_3.\overset{\overset{C}{\cdot\cdot}}{C}.CH_3$".

Hydrobrompulegon, 8-Brommenthanon(3) $C_{10}H_{17}OBr$ = $(CH_3)_2CBr.CH<^{CO.CH_2}_{CH_2.CH_2}>CH.CH_3$. *B.* Aus Pulegon und HBr in Petroläther (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* **262**, 21). — Krystalle. Schmelzp.: 40,5°. Beständig gegen verdünnte kalte Natronlauge und warme Sodalösung. Giebt bei längerem Erhitzen mit Bleihydroxyd 1-Methylcyclohexanon(3) (Spl. Bd. I, S. 517), bei ½-stdg. Erwärmen in alkoholischer Lösung mit basischem Bleiacetat α-Isopulegon (S. 384) (HARRIES, RÖDER, *B.* **32**, 3368).

Das im Hptw. Bd. III, S. 510, Z. 13 v. o. aufgeführte ***Pulegonamin** $C_{10}H_{19}ON$ *ist* **8-Aminomenthon** $CH_3.CH<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CO}>CH.C(NH_2)(CH_3)_2$ (HARRIES, RÖDER, *B.* **31**, 1810). *B.* Bei Einwirkung von HJ auf 8-Hydroxylaminomenthon (s. u.) (H., R., *B.* **32**, 3365).

Das im Hptw. Bd. III, S. 510, Z. 13 v. u. aufgeführte ***Pulegonoximhydrat** $C_{10}H_{19}O_2N$ *ist* **8-Hydroxylaminomenthon** $CH_3.CH<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CO}>CH.C(NH.OH)(CH_3)_2$ (HARRIES, RÖDER, *B.* **31**, 1809). *B.* {Nach BECKMANN und PLEISSNER (*A.* **262**, 6)}; Reinigung des Rohproductes durch Abdestilliren der Verunreinigungen mit Wasserdampf (H., R., *B.* **32**, 3364). — Schmelzp.: 157—158° (unter Zersetzung). Bei der Oxydation entsteht 8-Nitrosomenthon (S. 349). — Oxalat $(C_{10}H_{19}O_2N)_2.H_2C_2O_4$. Prismatische Nadeln Schmelzp.: 151—152° (unter Zersetzung).

S. 510, Z. 7 v. u. statt: „18procentige" lies: „10procentige".

Pulegonmalonsäuredimethylester $C_{15}H_{24}O_5$ = $CH_3.CH<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CO}>CH.C(CH_3)_2.CH(CO_2.CH_3)_2$. *B.* Aus Pulegonmalonsäuredilacton (s. u.) durch Holzgeist und H_2SO_4 (VORLÄNDER, *B.* **33**, 3186 Anm.). — Schmelzp.: 49°. Kp_{15}: 187°. Zerfällt bei Einwirkung von alkoholischem Natriumalkoholat in Pulegon und Malonester.

Pulegonmalonsäurediäthylester $C_{17}H_{28}O_5$ = $C_{10}H_{17}O[CH(CO_2.C_2H_5)_2]$. Kp_{25}: 209° bis 210° (V., *B.* **33**, 3186 Anm.).

Dilacton der Pulegonmalonsäure $C_{13}H_{18}O_4$ = $CH_3.CH<^{CH_2.CH_2\diagdown CH.C(CH_3)_2}_{CH_2 — C\langle O.CO.CH ; O.CO}$ (?)

B. Man kocht je 1 Mol.-Gew. Pulegon und Natriummalonester in ätherischer Lösung und verseift das Product durch 14-tägiges Stehen mit conc. Natronlauge (V., GÄRTNER, *A.* **304**, 21). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 104°. Schwer löslich in Petroleumäther, leicht in Benzol. Die zugehörige ölige Säure geht von selbst wieder in das Anhydrid über.

„Bispulegon" $C_{20}H_{34}O_2$. *B.* Bei der Reduction von Pulegon mit Aluminiumamalgam (HARRIES, RÖDER, *B.* **32**, 3367). — Schmelzp.: 118—119°. Kp_{18}: 230—232°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Eisessig.

23a) ***Isopulegone*** $CH_3.CH<^{CH_2.CO}_{CH_2.CH_2}>CH.C<^{CH_2}_{CH_3}$. ***1-Methyl-4-Methoäthenyl-cyclohexanon(3), p-Menthen(8)-on(3).*** a) *α*-Modification. *B.* 250 g Hydrobrompulegon (S. 383), 500 ccm Methylalkohol und 300 g basisches Bleinitrat werden ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt; man extrahirt das Oel mit Aether, destillirt mit Wasserdampf, befreit durch zweimaliges Behandeln mit Aluminiumamalgam vom beigemengten Pulegon (30%) und fractionirt (HARRIES, RÖDER, *B.* **32**, 3368). — Kp_{13}: 98° bis 100°. $D^{19,5}$: 0,9192. $[\alpha]_D$: —7° 8′. Eine Lösung von *α*-Isopulegon in Petroleumäther wird bei Einwirkung von Isoamylnitrit und HCl nicht blau gefärbt (charakteristischer Unterschied vom Pulegon, S. 383). Beim Stehen einer alkoholischen Lösung von Isopulegon mit Barytwasser wird quantitativ Pulegon gebildet. Verbindet sich nicht mit Bisulfit. Wird mit Natrium + Alkohol zu Isopulegol (S. 350), aber nicht weiter zu Menthol (S. 332) reducirt. Wird durch Kochen mit Ameisensäure in Aceton und 1-Methylcyclohexanon(3) (Spl. Bd. I, S. 517) gespalten (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **30**, 23).

α-Isopulegonsemicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzpunkt: 173—174° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Aether, Alkohol und Petroleumäther (HARRIES, RÖDER, **32**, 3371; vgl. T., SCH., *B.* **30**, 26, 37).

α-Isopulegonoxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N.OH$. Weisse Prismen. Schmelzp.: 120° bis 121°. Sehr wenig löslich in kalten verdünnten Säuren und Alkalien (H., R., *B.* **32**, 3370).

b) *β*-Modification (anscheinend stereoisomer mit *α*-Isopulegon). *B.* Citronellal wird in Isopulegol (S. 350) verwandelt und dieses oxydirt; nach dieser Bildungsweise entsteht in wechselnden Mengenverhältnissen nebeneinander *α*- und *β*-Isopulegon (HARRIES, RÖDER, *B.* **32**, 3371; vgl. TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **30**, 23, 28).

β-Isopulegonsemicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 183° (HARRIES, RÖDER, *B.* **32**, 3371).

β-Isopulegonoxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N.OH$. Schmelzp.: 143° (H., R., *B.* **32**, 3371).

23b) ***Synthetisches Pulegon*** [***Orthopulegon?***] $\begin{array}{l}CH_2.CH(CH_3).CH.C(:CH_2).CH_3\\ CH_2 - CH_2 - CO\end{array}$?

B. Eine abgekühlte Mischung von 56 g 1-Methylcyclohexanon(3) und 29 g Aceton wird mit 240 ccm 5%iger, eiskalter Natriummethylatlösung versetzt, das Oel mit Wasserdampf destillirt und im Vacuum fractionirt (WALLACH, *B.* **29**, 2955; *A.* **300**, 268). — Kp_{14}: 94° bis 95°. Kp: 214—215°. D^{20}: 0,918. n_D^{20}: 1,46732. Ist rechtsdrehend. Riecht wie natürliches Pulegon (S. 383). Bei der Reduction mit Natrium + Alkohol oder Aether entsteht Pulegol (S. 350, Nr. 26c). Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht in Methylcyclohexanon und Aceton gespalten, sondern fast vollständig verharzt (W., *A.* **300**, 270). Verbindet sich bei Gegenwart von alkoholischem Kali mit Benzaldehyd.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. Wurde in zwei Modificationen erhalten. a) Schmelzp.: 70—85°; leicht löslich in Aether. b) Schmelzp.: 144°; schwer löslich in Aether (WALLACH, *A.* **300**, 269).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N.OH$. Flüssig. Kp_{15}: 145° (W., *A.* **300**, 270).

24a) ***Sabinol.*** Constitution: $CH_2:C<^{CH——CH_2}_{CH(OH).CH}>CH.CH(CH_3)_2$ (FROMM, LISCHKE, *B.* **33**, 1202); $CH_2:C<^{CH——CH_2}_{CH(OH).CH_2}>C.CH(CH_3)_2$ (SEMMLER, *B.* **33**, 1462). — *V.* Als Acetat (S. 385) im Sadebaumöl (F., *B.* **31**, 2025). — *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf die Fraction 195—235° des Sadebaumöles (F., *B.* **31**, 2029). — Oel von angenehmem, jedoch schwachem Geruch. Kp: 208—209° (F.). D^{20}: 0,9432; n_D: 1,488 (S.). Absorbirt Halogene und HCl unter Dunkelfärbung. Wird von kalter 5%iger neutraler $KMnO_4$-Lösung fast quantitativ zu *α*-Tanacetogendicarbonsäure oxydirt. Bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel entsteht p-Cymol (F., L., *B.* **33**, 1192). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht primär Sabinolglycerin (S. 385). Wird von Natrium + Amylalkohol zu Tanacetylalkohol reducirt. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Tanaceton (S. 385) (S., *B.* **33**, 1459). Wird im Organismus in eine gepaarte Glykuronsäure übergeführt, welche bei der Spaltung mit starker Salzsäure p-Cymol und bei der Oxydation mit $KMnO_4$ neben Benzoësäure eine bei 198° schmelzende Säure liefert (F., HILDEBRANDT, *H.* **33**, 579; vgl. H., *A. Pth.* **45**, 110).

Sabinolacetat $C_{12}H_{18}O_2 = C_{10}H_{15}.O.CO.CH_3$. *V.* Im Sadebaumöl (F., *B.* **31**, 2029). — *B.* Durch kurzes Erhitzen von Sabinol mit Essigsäureanhydrid, wobei daneben Wasserabspaltungsproducte entstehen (F.). — Oel von angenehmem Geruch. Kp: 222—224°.

Sabinolglycerin $C_{10}H_{18}O_3 = HO.CH_2.(HO)C\left\langle\begin{matrix}CH - - CH_2\\ \llcorner \quad\quad --\\ CH(OH).CH_2\end{matrix}\right\rangle C.CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von Sabinol mit $KMnO_4$ unter Eiskühlung (Semmler, *B.* **33**, 1460). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 152—153°. Liefert durch Erwärmen mit sehr verdünnten Säuren Cuminalkohol.

25a) ***Terpen(3)-on(5), Menthen(3)-on(5), 1-Methyl-4-Methoäthylcyclohexen(3)-on(5)*** $CH_3.CH<\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CH\end{matrix}>C.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Chlormenthon mit Natriumacetat und Eisessig (Baeyer, *B.* **28**, 1587). Man behandelt Menthennitrosochlorid mit alkoholischer Natronlauge und zerlegt das entstehende ungesättigte Oxim in das Keton und Hydroxylamin (Urban, Kremers, *Am.* **16**, 395; Richtmann, K., *Am.* **18**, 762). — Kp: 206—208°. D^{20}: 0,916 (R., K.). Kp_{12}: 95—97°. D: 0,919. n_D^{20}: 1,4733 (Wallach, *A.* **305**, 272). Condensirt sich mit Benzaldehyd zu einem Keton $C_{24}H_{24}O$. — Das Semicarbazon schmilzt bei 171—173° (B.), das Oxim bei 63—66° (B.), die Schwefelwasserstoff-Verbindung bei 212—215° (R., K.).

26) ****Thujon, Tanaceton*** (*S. 511—512*). Constitution: $CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}CH.CH_2\\ \llcorner \quad\quad\quad\\ CO.CH_2\end{matrix}\right\rangle C.CH(CH_3)_2$? (Tiemann, Semmler, *B.* **30**, 429; S., *B.* **33**, 277, 2459). — *V.* Im Absynthöl (Charabot, *C. r.* **130**, 923). — *B.* Durch Erhitzen von Sabinol (S. 384) mit Zinkstaub (S., *B.* **33**, 1462). — $D^{20}{}_4$: 0,9162. n_D^{20}: 1,45220 (Brühl, *B.* **32**, 1224). Kryoskopisches Verhalten: Biltz, *Ph. Ch.* **27**, 532. Optisches Drehungsvermögen (l = 100 mm): + 40° 40′ bis 40° 38′ (Ch., *A. ch.* [7] **21**, 266). Geht im Organismus in Thujonhydratglykuronsäure (s. u.) über (Fromm, Hildebrandt, *H.* **33**, 579; vgl. H., *A. Pth.* **45**, 119).

S. 511, Z. 28 v. u. statt: „$[\alpha]_D$" lies: „α_D".

Thujonhydratglykuronsaures Kalium $K.C_{16}H_{25}O_8$. *V.* Im Harn nach Verfütterung von Thujon (H., *C.* **1901** I, 53; F., H., *H.* **33**, 594). — Weisse Krystalle. Schmelzpunkt: 240°. Rechtsdrehend. Liefert bei der Spaltung mit starker Salzsäure einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (Kp: 170—180°).

Semicarbazon des Thujons $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Thujon selbst, sowie aus dem Pernitrosoderivat aus Thujonoxim (s. u.) durch Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat (Rimini, *R. A. L.* [5] **9** I, 212). — Nadeln. Schmelzp.: 177—178°.

***Thujonoxim** $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N.OH$ (*S. 511, Z. 17—12 v. u. als „α-Derivat" behandelt*). $[\alpha]_D$: + 108,46° (in Alkohol, c = 21,79) (Tschugaew, *B.* **34**, 2277). Liefert beim Kochen mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure Carvacrylamin (Semmler, *B.* **25**, 3352; D.R.P. 69327; *Frdl.* **III**, 886). {Beim Behandeln mit $ZnCl_2$} oder mit verdünnter Schwefelsäure in alkoholischer Lösung (S., *B.* **25**, 3352) {entsteht Carvacrylamin} (vgl. hierzu: Tiemann, *B.* **30**, 325).

S. 511, Z. 13 v. u. statt: „Isothujonoxim" lies: „eine isomere Verbindung".
S. 511, Z. 12 v. u. statt: „γ-Thujonoxim" lies: „das Oxim des Isothujons".
S. 511, Z. 11 v. u. statt: „β-Derivat, Isothujonoxim" lies: „Umlagerungsproduct des Thujonoxims".
S. 511, Z. 8 v. u. statt: „vom α-Derivat)" lies: „von Thujonoxim)".
Die im Hptw. Bd. III, S. 511, Z. 7—3 v. u. als γ-Derivat aufgeführte Verbindung ist das Oxim des Isothujons; vgl. S. 386, Nr. 27.

Pernitrosoderivat aus Thujonoxim $C_{10}H_{16}:N_2O_2$. *B.* Man fügt zu einer ätherischen Lösung des Thujonoxims (s. o.), die mit einer conc. wässerigen Lösung von $NaNO_2$ versetzt ist, allmählich unter starker Kühlung verdünnte Schwefelsäure (Rimini, *R. A. L.* [5] **9** I, 211). — Flüssig. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung rother Dämpfe. Liefert durch Destillation mit Wasserdampf bei Gegenwart von Alkali unter N_2O-Entwickelung Thujon zurück. Bildet mit Hydroxylamin Thujonoxim. Entwickelt mit conc. Schwefelsäure Stickoxydul unter Bildung eines öligen Productes. Giebt mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat das Semicarbazon des Thujons (s. o.).

27) **Isothujon* (*S. 512*), ***1,2-Dimethyl-3-Methoäthylcyclopenten(1)-on(5)*** $(CH_3)_2CH.CH<\begin{matrix}CH_2—CO \\ C(CH_3):C(CH_3)\end{matrix}$. Kryoskopisches Verhalten: Biltz, *Ph. Ch.* **27**, 532. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ ein Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$ (s. Spl. Bd. I, S. 313, Nr. 20) (Semmler, *B.* **33**, 275).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N.OH$ *ist die im Hptw. Bd. III, S. 511, Z. 7—3 v. u. aufgeführte Verbindung.*

28) ***Keton*** $C_{10}H_{16}O$ ***aus Terpinennitrosit.*** *B.* Aus Terpinennitrosit (S. 397) bei der Reduction mit Natrium in Alkohol (Wallach, *C.* **1898** I, 572; *A.* **313**, 362). — Das Oxim schmilzt bei 83—84°, das Semicarbazon bei 173°.

29) ***Keton*** $C_{10}H_{16}O$. *B.* Aus dem isomeren Keton $C_{10}H_{16}O$, welches aus Terpinennitrosit durch Reduction entsteht (s. o.), durch Umwandlung in das Oxim, Reduction des Oxims zur Base $C_{10}H_{17}.NH_2$, Verwandlung der Base durch salpetrige Säure in den Alkohol $C_{10}H_{17}.OH$ und Oxydation des letzteren (Wallach, *C.* **1898** I, 572). — Sein Oxim schmilzt bei 96—98°.

30) ***Keton*** $C_{10}H_{16}O$ aus Isofenchylalkohol *s. S. 343.*

2. *Campherarten $C_{11}H_{18}O$ (*S. 512*).

Methylenmenthonderivate* (*S. 512*). *Oxymethylenmenthon $C_{11}H_{18}O_2 = C_8H_{16}<\begin{matrix}C:CH.OH \\ CO\end{matrix}$ (*S. 512*). Die alkoholische Lösung giebt mit Natrium ein Glykol $C_8H_{16}<\begin{matrix}CH.CH_2.OH \\ CH(OH)\end{matrix}$ (Höchster Farbw., D.R.P. 123909; *C.* **1901 II, 796). Die Lösung in conc. wässerigem Ammoniak erstarrt zu einem Krystallbrei von Aminomethylenmenthon (s. u.) (H. F., D.R.P. 119862; *C.* **1901** I, 1024).

Aminomethylenmenthon $C_{11}H_{19}ON = C_8H_{16}<\begin{matrix}C:CH.NH_2 \\ CO\end{matrix}$. *B.* Die Lösung von Oxymethylenmenthon (s. o.) in conc. wässerigem Ammoniak erstarrt zu einem Krystallbrei von Aminomethylenmenthon (H. F., D.R.P. 119862; *C.* **1901** I, 1024). — Schmelzp.: 115°. Bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol entsteht Methyl-Isopropyl-Oxy-Hexahydrobenzylamin.

5. *Campherarten $C_{15}H_{26}O$ (*S. 513—514*).

1a) ***Amyrol*** *s. S. 415—416.*

1b) ***Caparrapiol.*** *V.* Im Caparrapiöl (Tapia, *Bl.* [3] **19**, 642). — Flüssig. Kp_{757}: 260°. D: 0,9146. $[\alpha]_D$: —18,58°. n_D: 1,4843. Giebt bei Einwirkung von Dehydratationsmitteln Caparrapen (S. 402).

2) **Caryophyllenhydrat* (*S. 513*). **Formiat** $C_{16}H_{26}O_2 = C_{15}H_{25}.O.CHO$. *B.* Aus Caryophyllenhydrat und Ameisenessiganhydrid (Béhal, *A. ch.* [7] **20**, 423; D.R.P. 115334; *C.* **1900** II, 1141). — Kp_{27}: 167—170°. D^0: 1,0266.

S. 513, Z. 16 v. o. statt: „$C_{15}H_{26}$“ lies: „$C_{15}H_{24}$“.

3) **Cederncampher, Cedrol* (*S. 513*). Weisse Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzpunkt: 84°. Kp_8: 149—155°. Optisch activ. Giebt durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 100° (im Rohre) einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ und einen Essigester. Wird bei Einwirkung von Benzoylchlorid nicht esterificirt, wie das Isocedrol (S. 403), sondern dehydratisirt. Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig entsteht ein Sesquiterpen vom $Kp_{6,5}$: 115—117°. Das Cedrol ist also wahrscheinlich ein tertiärer Alkohol (Rousset, *Bl.* [3] **17**, 488).

Acetat $C_{17}H_{28}O_2 = C_{15}H_{25}.O.CO.CH_3$. Zähe Flüssigkeit. Kp_8: 157—160° (R.).

S. 513, Z. 6 v. u. statt: „A. 3“ lies: „A. 8“.

5a) ***Galipol*** (zur Bezeichnung vgl.: Beckurts, Tröger, *Ar.* **236**, 408). *V.* Im Angosturaöl, welchem es als wesentlicher Bestandtheil den eigenartigen, aromatischen Geruch verleiht (ca. 13,9% des Rohöls) (B., T., *Ar.* **235**, 526; **236**, 392). — *B.* Wurde nur ein einziges Mal aus dem Rohöl durch Fractioniren rein erhalten, sonst immer mit einem Sesquiterpen vermengt (B., T.). — Gelbliches, ziemlich leicht bewegliches Oel. Kp: 264—265°. D^{20}: 0,9270. n_D: 1,50624. Optisch inactiv.

6a) ***d-Nerolidol.*** *V.* Im Orangeblüthenöl zu ca. 6% (HESSE, ZEITSCHEL, *J. pr.* [2] **66**, 503). — Kp_6: 128—129°; Kp_{25}: 164—165°; Kp_{760}: 276—277°. D^{15}: 0,880. Optische Drehung: + 13° 32′. Ist wahrscheinlich ein aliphatischer Sesquiterpenalkohol.

Cα. Campherarten $C_nH_{2n-6}O$.

1. Campherarten $C_{10}H_{14}O$.

1) ***Carvon*** *s. Spl. Bd. II, S. 461.*

2) ***Eucarvon*** *s. Spl. Bd. II, S. 462.*

3) ***Isocarvon, Pinocarvon*** *s. S. 86.*

4) ***Limonenon*** *s. S. 86.*

5) ***Pinenon*** *s. S. 86.*

6) ***Camphenon und Isocamphenon*** *s. S. 368.*

2. Campherarten $C_{11}H_{16}O$, *vgl. S. 87—88.*

3. Campherarten $C_{13}H_{20}O$.

1) ***Pulegenaceton*** $C_{13}H_{20}O = CH_3.CH<\begin{matrix}CH_2.C(:CH.CO.CH_3)\\CH_2 \text{———————} CH_2\end{matrix}>C:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Condensation von Pulegon (S. 383) mit Acetessigester mittels Chlorzinks (BARBIER, *C. r.* **127**, 870). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 72—73°. Kp_8: 148—153°.

Oxim $C_{13}H_{21}ON = C_{13}H_{20}:N.OH$. Prismen. Schmelzp.: 134—135°. — Das Benzoylderivat schmilzt bei 178—179° (B., *C. r.* **127**, 871).

2) ***Iron, Pseudojonon, Jonon*** u. s. w. *s. S. 88—90.*

4. Santalole und Santalal $C_{15}H_{24}O$ *s. S. 414—415.*

D. *Campherarten $C_nH_{2n-12}O$ bis $C_nH_{2n-16}O$ (*S. 514*).

1. *Campher $C_{17}H_{20}O$ (*S. 514*).

1) ****Benzalcampher, Benzylidencampher*** $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH.C_6H_5\\CO\end{matrix}$ (*S. 514*). Beim Eintauchen in Toluol entstehen auf den Krystallen der d- und l-Modification enantiomorphe Aetzfiguren (MINGUIN, *C. r.* **128**, 1335).

a) *d-Benzalcampher (*S. 514*). *B.* Aus Phenyloxyhomocampholsäure (Spl. Bd. II, S. 979) durch Einwirkung von Benzoylchlorid (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **130**, 1363). Borneolnatrium [aus Rechts-Borneol (S. 337), aus Links-Isoborneol (S. 339) oder aus Links-Borneol (S. 338)] wird in Petroleumäther gelöst und mit Benzaldehyd versetzt (H., *C. r.* **130**, 689). — Rhombisch (M., *Bl.* [3] **27**, 544). Schmelzp.: 98°. D: 1,132 (M., DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574). Dichte der Lösungen in Toluol: H., MÜLLER, *C. r.* **130**, 222. $[\alpha]_D^{20}$: + 429,25° in ca. 7%iger Toluollösung. Molekular-Refraction und -Dispersion: H., M., *C. r.* **128**, 1372. Durch Einwirkung von HBr in Eisessig in der Kälte entsteht Bromobenzylcampher vom Schmelzp.: 146° (S. 389). Durch Erhitzen mit Eisessigbromwasserstoff entstehen Benzalcampholsäure (Spl. Bd. II, S. 864) und Phenyloxyhomocampholsäure (H., M., *C. r.* **130**, 1362).

Benzalcampheroxim $C_{17}H_{21}ON = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH.C_6H_5\\C:N.OH\end{matrix}$. Hexagonale Prismen. Schmelzp.: 197°. $[\alpha]_D$: + 389° in 2%iger Chloroformlösung. Salpetrige Säure erzeugt eine Verbindung $C_{17}H_{20}O_2N_2$ vom Schmelzp.: 117°. Natrium in siedendem Amylalkohol reducirt zu Basen, deren Platinsalze die Schmelzpunkte 235° und 247° zeigen (FORSTER, *P. Ch. S.* Nr. 250).

Das Carbanilsäurederivat bildet Nadeln vom Schmelzp.: 169°. $[\alpha]_D$: + 275° in 2%iger Chloroformlösung. — Das Benzoylderivat bildet Prismen vom Schmelzp.: 106—107°. $[\alpha]_D$: + 246° in 2%iger Chloroformlösung.

b) *l-Benzalcampher (*S. 514*). Schmelzp.: 98°. D: 1,138 (MINGUIN, DE BOLLEMONT).

c) *Racemischer Benzalcampher (*S. 514*). Monoklin (MINGUIN, *Bl.* [3] **27**, 545). Schmelzp.: 78°. D: 1,137 (M., DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574). Die Spaltung in die activen Componenten kann bewirkt werden, indem man die übersättigte Lösung des racemischen Körpers in Toluol mit einem Krystall des activen Körpers impft (M., *C. r.* **130**, 510).

Brom-Benzalcampher $C_{17}H_{19}OBr$. a) d-Modification. *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. Benzalcampher (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574). — Schmelzp.: 82°. D: 1,425.

b) Inactive Modification. Krystallform, identisch mit derjenigen der activen Verbindungen. Schmelzp.: 56°. D: 1,422 (M., DE B., *C. r.* **132**, 1574). Ist wahrscheinlich ein isomorphes Gemisch.

Reductionsproducte $C_{17}H_{20}O$ **der Brom-Benzalcampher.** a) d-Modification. Schmelzp.: 68°. D: 1,156 (M., DE B., *C. r.* **132**, 1574).

b) Inactive Modification. Krystallform, verschieden von derjenigen der activen Verbindungen. Schmelzp.: 43°. D: 1,153 (M., DE B., *C. r.* **132**, 1574).

o-Brombenzalcampher $C_{17}H_{19}OBr = C_8H_{14}\left<{C:CH.C_6H_4Br \atop CO}\right.$. *B.* Siehe unten die p-Verbindung (HALLER, M., *C. r.* **133**, 82). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 105°. $[\alpha]_D$: + 283° (in Toluol). Liefert bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ Camphersäure und o-Brombenzoësäure.

p-Brombenzalcampher $C_{17}H_{19}OBr = C_8H_{14}\left<{C:CH.C_6H_4Br \atop CO}\right.$. *B.* Durch Einwirkung von 52 g Brom auf 40 g Benzylcampher oder durch Einwirkung von Brom auf Benzylbromcampher (S. 389) und darauf folgende Behandlung des Reactionsproductes (in beiden Fällen) mit siedender, alkoholischer Kalilauge (neben der o-Verbindung, s. o.) (H., M., *C. r.* **133**, 82). — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 129—130°. $[\alpha]_D$: + 315° (in Toluol). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol. Liefert bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ Camphersäure und p-Brombenzoësäure. Liefert bei der Einwirkung von mit HBr gesättigtem Eisessig ein zähflüssiges Product, aus dem beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge oder mit einer HBr-Eisessiglösung die o-Bromphenyloxyhomocampholsäure entsteht.

o-Methoxybenzalcampher $C_{18}H_{22}O_2 = C_8H_{14}\left<{C:CH.C_6H_4.O.CH_3 \atop CO}\right.$. a) d-Modification. *B.* Aus Natriumcampher und o-Methoxybenzaldehyd in Toluol (HALLER, *C. r.* **113**, 25). — Monoklin (MINGUIN, *Bl.* [3] **27**, 546). Schmelzp.: 92—94°. $[\alpha]_D^{20}$: + 431,50° in $7^1/_2$ %iger Toluollösung. Dichte der Lösungen in Toluol: H., MÜLLER, *C. r.* **130**, 222. Molekular-Refraction und -Dispersion: H., MÜ., *C. r.* **128**, 1372.

b) l-Modification. *B.* Links-Borneolnatrium (aus natürlichem Borneol) wird in Petroleumäther gelöst und mit o-Methoxybenzaldehyd versetzt (H., *C. r.* **130**, 690). — Schmelzp.: 92—94°. $[\alpha]_D$: — 414,58° (in alkoholischer Lösung).

o-Aethoxybenzalcampher $C_{19}H_{24}O_2 = C_8H_{14}\left<{C:CH.C_6H_4.O.C_2H_5 \atop CO}\right.$. Monokline (MI., *Bl.* [3] **27**, 546) Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 65° (H., *C. r.* **113**, 26).

m-Methoxybenzalcampher $C_{18}H_{22}O_2 = C_8H_{14}\left<{C:CH.C_6H_4.O.CH_3 \atop CO}\right.$. *B.* Aus m-Methoxybenzaldehyd und Natriumcampher (H., *C. r.* **128**, 1271). — Nadeln (aus Aether + Petroleumäther). Schmelzp.: 51—52°. Kp_{10}: 208°. Leichter löslich in Alkohol, Aether und Benzol als die isomeren o- und p-Verbindungen (s. o. und u.). Dichte der Lösungen in Toluol: H., MÜ., *C. r.* **130**, 222. $[\alpha]_D^{20}$: + 379,35° in $7^1/_2$ %iger Toluollösung. Molekular-Refraction und -Dispersion: H., MÜ., *C. r.* **128**, 1372.

p-Methoxybenzalcampher $C_{18}H_{22}O_2 = C_8H_{14}\left<{C:CH.C_6H_4.O.CH_3 \atop CO}\right.$. a) d-Modification. *B.* Aus Anisaldehyd und Natriumcampher (H., *C. r.* **128**, 1272). — Rhombische Krystalle (MI., *Bl.* [3] **27**, 545). Schmelzp.: 125°. Dichte der Lösungen in Toluol: H., MÜ., *C. r.* **130**, 222. $[\alpha]_D^{20}$: + 467,07° in $7^1/_2$ %iger Toluollösung. Molekular-Refraction und -Dispersion: H., MÜ., *C. r.* **128**, 1372.

b) l-Modification. *B.* Analog der o-Verbindung (s. o.) (H., *C. r.* **130**, 690). —

Schmelzp.: 125°. $[\alpha]_D$: — 528,17°. Schmelzp.: 128°. D: 1,160 (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574).

c) Inactive Modification. Krystallform identisch mit derjenigen der activen Verbindungen. Schmelzp.: 99°. D: 1,143 (MI., DE B., *C. r.* **132**, 1574). Ist wahrscheinlich ein isomorphes Gemisch.

Piperonylidencampher $C_{18}H_{20}O_2 = C_8H_{14}<\substack{C:CH.C_6H_3<\substack{O\\O}>CH_2 \\ CO}$. a) d-Modification. *B.* Aus Piperonal und Natriumcampher (neben Piperonylpiperonylat und Piperonylalkohol) (H., *C. r.* **128**, 1273). — Nadeln. Schmelzp.: 159°. Dichte der Lösungen in Toluol: H., MÜLLER, *C. r.* **130**, 222). $[\alpha]_D^{20}$: + 435,40° in 4%iger Toluollösung. Molekular-Refraction und -Dispersion: H., MÜ., *C. r.* **128**, 1372.

b) l-Modification. *B.* Aus Links-Borneolnatrium und Piperonal (H., *C. r.* **130**, 691). — Nadeln. Schmelzp.: 159,5°. $[\alpha]_D$: — 393,8°.

2) ***Benzalpulegone** s. S. 144.*

3) ***Benzaldihydrocarvon** s. S. 143.*

2. *Campher $C_{17}H_{22}O$ (*S. 514*).

1) ****Benzylcampher*** $C_8H_{14}<\substack{CH.CH_2.C_6H_5 \\ CO}$ (*S. 514*). Rhombische Prismen (MINGUIN, *Bl.* [3] **27**, 547). Dichte der Lösungen in Toluol: HALLER, MÜLLER, *C. r.* **130**, 222. Optische Constanten in Toluollösung: H., MÜ., *C. r.* **129**, 1006.

Bromobenzylcampher $C_{17}H_{21}OBr = C_8H_{14}<\substack{CH.CHBr.C_6H_5 \\ CO}$. *B.* 50 g d-Benzalcampher (S. 387) werden in 300 g mit HBr gesättigtem Eisessig gelöst und 4—6 Wochen sich selbst überlassen (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **130**, 1362). — Weisse Krystalle. Schmelzpunkt: 146°. $[\alpha]_D$: + 53,3° (in alkoholischer Lösung). Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Durch alkoholisches Kali — noch leichter durch alkoholisches Ammoniak (H., MI., *C. r.* **133**, 79) — entstehen Benzalcampholsäure (Spl. Bd. II, S. 864) und Phenyloxyhomocampholsäure (Spl. Bd. II, S. 979).

Benzylbromcampher $C_{17}H_{21}OBr = C_8H_{14}<\substack{CBr.CH_2.C_6H_5 \\ CO}$. *B.* Entsteht in zwei stereoisomeren Formen, wenn man eine Lösung von 40 g Rechts-Benzylcampher in 100 g CS_2 mit 26 g Brom auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der HBr-Entwickelung erhitzt (H., MI., *C. r.* **133**, 80).

Form A. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 94—95°. $[\alpha]_D$: + 61° (in Alkohol) (H., MI.). D: 1,374 (MI., DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574). Reagirt mit HBr bei 100° nicht. Liefert bei der Reduction mit Zink + Salzsäure in Gegenwart von Alkohol Benzylcampher.

Form B. Schmelzp.: 90—91°. $[\alpha]_D$: + 20° (in Alkohol).

Beide Formen liefern bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge oder durch längeres Erhitzen auf den Schmelzpunkt d-Benzalcampher (Schmelzp.: 98°; $[\alpha]_D$: 444°) (S. 387).

Racemische Modification der Form A. Krystallform verschieden von derjenigen der activen Verbindung. Schmelzp.: 112°. D: 1,432. In Alkohol, Aether, Benzol und Toluol schwerer löslich als die active Verbindung (MI., DE B., *C. r.* **132**, 1574).

o-Methoxybenzylcampher $C_{18}H_{24}O_2 = C_8H_{14}<\substack{CH.CH_2.C_6H_4.O.CH_3 \\ CO}$. Rhombische Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 49° (HALLER, *C. r.* **113**, 26).

o-Aethoxybenzylcampher $C_{19}H_{26}O_2 = C_{10}H_{15}O.CH_2.C_6H_4.O.C_2H_5$. Rhombische Prismen (MINGUIN, *Bl.* [3] **27**, 548). Schmelzp.: 65° (H., *C. r.* **113**, 26). Dichte der Lösungen in Toluol: H., MÜLLER, *C. r.* **130**, 222. Optische Constanten in Toluollösung: H., MÜ., *C. r.* **129**, 1006.

m-Methoxybenzylcampher $C_{18}H_{24}O_2 = C_{10}H_{15}O.CH_2.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch Reduction von Methoxybenzalcampher (S. 388) (H., *C. r.* **128**, 1272). — Oelige Flüssigkeit. Kp_{10}: 205—206°. Dichte der Lösungen in Toluol: H., MÜ., *C. r.* **130**, 222. Optische Constanten in Toluollösung: H., MÜ., *C. r.* **129**, 1006.

p-Methoxybenzylcampher $C_{18}H_{24}O_2 = C_{10}H_{15}O.CH_2.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch Reduction von p-Methoxybenzalcampher (S. 388) (H., *C. r.* **128**, 1272). — Rhombische Prismen (MI., *Bl.* [3] **27**, 548). Schmelzp.: 71°. Dichte der Lösungen in Toluol: H., MÜ., *C. r.* **130**, 222. Optische Constanten in Toluollösung: H., MÜ., *C. r.* **129**, 1006.

Methylendioxybenzylcampher, Piperonylcampher $C_{18}H_{22}O_3 = C_8H_{14}<{CH.CH_2.C_6H_3<{O \atop O}>CH_2 \atop CO}$. *B.* Durch Reduction von Piperonalcampher (S. 389) (H., *C. r.* **128**, 1273). — Blättchen. Schmelzp.: 70°. Dichte der Lösungen in Toluol: H., Mü., *C. r.* **130**, 222. Optische Constanten in Toluollösung: H., Mü., *C. r.* **129**, 1006.

2) ***Benzaldihydroisocampher*** $CH_3.CH<{CO-C(:CH.C_6H_5) \atop CH_2.CH[CH(CH_3)_2]}>CH_2$ (?). *B.* Zu einer gut abgekühlten Lösung äquivalenter Mengen von Dihydroisocampher (S. 342) und Benzaldehyd fügt man allmählich eine alkoholische Lösung von Natrium (Rimini, *R. A. L.* [5] **9** I, 162). — Weisse Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 217°.

3) ***Benzalmenthon*** *s. S. 140—141.*

3. *Cuminalcampher $C_{20}H_{26}O = C_8H_{14}<{C:CH.C_6H_4.C_3H_7 \atop CO}$ (*S. 514*). Dichte der Lösungen in Toluol: Haller, Müller, *C. r.* **130**, 222. $[\alpha]_D^{20}$: + 495,68° in 4%iger Toluollösung. Molekular-Refraction und -Dispersion: H., M., *C. r.* **128**, 1372.

4. *Cuminylcampher $C_{20}H_{28}O = C_8H_{14}<{CH.CH_2.C_6H_4.C_3H_7 \atop CO}$ (*S. 514*). Dichte der Lösungen in Toluol: Haller, Müller, *C. r.* **130**, 222. Optische Constanten in Toluollösung: H., M., *C. r.* **129**, 1006.

E. Campherarten $C_nH_{2n-18}O$ und $C_nH_{2n-20}O$.

Naphtylmethyl-Campher $C_{21}H_{24}O = C_8H_{14}<{CH.CH_2.C_{10}H_7 \atop CO}$.

Methoxynaphtylmethyl-Campher $C_{22}H_{26}O_2 = \left(C_8H_{14}<{CH.CH_2 \atop CO}\right)^1C_{10}H_6(O.CH_3)^2$. *B.* Durch Reduction des Methoxynaphtylmethylencamphers (s. u.) mit Natriumamalgam und Alkohol (Helbronner, *C. r.* **133**, 44). — Schmelzp.: 96°. $[\alpha]_D$: + 51,8°.

Aethoxynaphtylmethyl-Campher $C_{23}H_{28}O_2 = \left(C_8H_{14}<{CH.CH_2 \atop CO}\right)^1C_{10}H_6(O.C_2H_5)^2$. *B.* Durch Reduction von Aethoxynaphtylmethylencampher (s. u.) mit Natriumamalgam und Alkohol (H., *C. r.* **133**, 45). — Schmelzp.: 112°. $[\alpha]_D$: + 52,8°.

Naphtylmethylen-Campher $C_{21}H_{22}O = C_8H_{14}<{C:CH.C_{10}H_7 \atop CO}$.

Methoxynaphtylmethylen-Campher $C_{22}H_{24}O_2 = \left(C_8H_{14}<{C:CH \atop CO}\right)^1C_{10}H_6(O.CH_3)^2$. *B.* Analog der Aethoxyverbindung (s. u.) (Helbronner, *C. r.* **133**, 45). — Hexagonale Krystalle. Schmelzp.: 78°. $[\alpha]_D$: + 119,86°

Aethoxynaphtylmethylen-Campher $C_{23}H_{26}O_2 = \left(C_8H_{14}<{C:CH \atop CO}\right)^1C_{10}H_6(O.C_2H_5)^2$. *B.* Aus Natriumcampher (vgl. S. 354) und 2-Aethoxynaphtaldehyd(1) (S. 70, Z. 1 v. o.) (H., *C. r.* **133**, 44). — Stark lichtbrechende, hexagonale Krystalle. Schmelzp.: 100°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig. $[\alpha]_D$: + 121,13° (in Alkohol: p = 5,32). Wird durch einige Tropfen conc. Schwefelsäure blutroth gefärbt; Wasserzusatz bringt diese Färbung zum Verschwinden. Liefert bei der Einwirkung von Natriumamalgam und Alkohol Aethoxynaphtylmethyl-Campher (s. o.).

XII. *Kohlenwasserstoffe $(C_5H_8)_x$ (*S. 515—565.*)

A. *Terpene (*S. 515—544*).

Zur Eintheilung der Terpene in „Normal-Terpene" und „Pseudo-Terpene" siehe: Semmler, *B.* **33**, 1456; Wallach, *A.* **313**, 358 Anm.

Methode zum Nachweis des den Terpenen zu Grunde liegenden Kohlenstoffgerüstes: Baeyer, *B.* **31**, 1401.

I. *Terpene $C_{10}H_{16}$ (*S. 516—537*).

1) ***Pinen, Terpentinöl*** (*S. 516—523*). Constitution des Pinens = Formel I (vgl. WAGNER, *B.* **27**, 1651; BAEYER, *B.* **29**, 13; TIEMANN, *B.* **29**, 3033; W., SLAWINSKI, *B.* **32**, 2079).

Im Terpentinöl findet sich, wie aus gewissen Abbauproducten geschlossen wird, ausser Pinen wahrscheinlich ein isomerer Kohlenwasserstoff der Formel II; man bezeichnet diesen bisher nicht isolirten Kohlenwasserstoff als „Nopinen" oder „Pseudo-Pinen" (vgl. W., SL., *B.* **32**, 2082; SEMMLER, *B.* **33**, 1458).

I. CH=C(CH₃)—CH / C(CH₃)₂ / CH₂—CH——CH₂

II. CH₂—C(:CH₂) CH / C(CH₃)₂ / CH₂—CH ——CH₂

Rechtsdrehendes Pinen findet sich im Alpiniaöl (v. ROMBURG, *C.* **1901** I, 1006), im Sandarak-Harz (HENRY, *Soc.* **79**, 1149) und im ätherischen Galbanumöl (THOMS, MOLLE, *C.* **1901** I, 784); linksdrehendes Pinen im Ceylonzimmtöl (WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **66**, 49; vgl SCHIMMEL & Co., *C.* **1902** I, 1059)-

Absorptionsspectrum des Terpentinöls: SPRING, *R.* **16**, 1. Magnetische Rotation von d-Pinen: PERKIN, *Soc.* **81**, 315. Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 692. Auch bei Abwesenheit von Feuchtigkeit absorbirt Terpentinöl Sauerstoff; ein Theil des absorbirten Sauerstoffs wird auf die innere Oxydation des Terpentinöls verwendet, ein anderer Theil in activer Form aufgesammelt; die Activirung des Sauerstoffs erfolgt am raschesten bei 100°; bei 160° wird kein activer Sauerstoff mehr gebildet. Erwärmt man stark activirtes Terpentinöl unter Sauerstoffabschluss auf 80—100°, so verliert es seine Activität. Der „active Sauerstoff" rührt nach ENGLER und WEISBERG weder von der Gegenwart von Ozon, noch von atomistischem Sauerstoff, noch von H_2O_2 her, sondern wird wahrscheinlich durch ein organisches Superoxyd geliefert (E., W., *B.* **31**, 3046). Dieses Superoxyd giebt bei der Sauerstoffübertragung die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs an die zu oxydirenden Körper ab (E., *B.* **33**, 1090).

Bei der Oxydation von Pinen (Fraction 155—160° des französischen Terpentinöls) mit $KMnO_4$ entstehen α-, β- und γ-Pinonsäure, Pinoylameisensäure, Norpinsäure, Norpinoylameisensäure (?), Pinarin ($C_{10}H_{14}O_3$?) (lange Nadeln aus Ligroïn; Schmelzp.: 66—68°; leicht löslich in heissem Wasser; verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin; beständig gegen $KMnO_4$) (BAEYER, *B.* **29**, 2775) und Nopinon $C_9H_{14}O$ (WALLACH, SCHÄFER, *A.* **313**, 363). Beim Ueberleiten von Pinen und Wasserstoff über reducirtes, erhitztes Nickel entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **132**, 1256). Durch Einwirkung von NO_2 in der Kälte entsteht Pinenol $C_{10}H_{16}O$ und Pinenonoxim (GENVRESSE, *C. r.* **130**, 918). Französisches Terpentinöl (Kp: 155—156°; $[\alpha]_D$: —37,5°) liefert durch folgeweise Einwirkung von unterchloriger Säure (vgl. auch: GINSBERG, WAGNER, *Ж.* **30**, 675, 686; *C.* **1899** I, 50) und von Alkali: 1) Pinoloxyd $C_{10}H_{16}O_2$; 2) Sobrerythrit $C_{10}H_{20}O_4$; 3) actives cis-Pinolglykolchlorhydrin (S. 392); 4) ein zweites Chlorhydrin in geringer Menge; 5) Nopinolglykol $C_{10}H_{18}O_3$; 6) ungesättigte Verbindungen. Auch lässt sich ein Gemisch der directen Anlagerungsproducte von HOCl isoliren: ein Oel von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_2Cl_2$, aus dem das feste cis-1,2 Dichlormenthandiol(2,6) auskrystallisirt (W., SLAWINSKI, *B.* **32**, 2064). Linksdrehendes Pinen liefert bei der Einwirkung von $^1/_{10}$ Gew.-Theil Schwefelsäure und darauffolgender Behandlung mit alkoholischer Kalilauge ausser Camphen (S. 397), Terpilenen (vgl. Hptw. Bd. III, S. 533) und deren Polymeren Linksborneol und L-d-Fenchylalkohol zwei Salze $C_{10}H_{17}O.SO_3K$, nämlich l-bornylschwefelsaures und L-d-fenchylschwefelsaures Kalium (BOUCHARDAT, LAFONT, *C. r.* **125**, 111). Pinen giebt beim Kochen mit Arsensäure reichliche Mengen Terpinen (S. 396) neben wenig Cymol und Terpineol (GENVRESSE, *C. r.* **134**, 360). Einwirkung von Eisessig auf Terpentinöl in Gegenwart von Schwefelsäure: BERTRAM, D.R.P. 67255; *Frdl.* III, 892. Pinen (aus amerikanischem Terpentinöl) giebt bei der Condensation mit Formaldehyd einen Alkohol $C_{11}H_{18}O$ (S. 393) (KRIEWITZ, *B.* **32**, 57). Pinen wird im Organismus in eine gepaarte Glykuronsäure übergeführt, welche bei der Spaltung einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (Kp: 175—176°) liefert (FROMM, HILDEBRANDT, *H.* **33**, 579).

*S. 517, Z. 21 v. u. statt: „**1853**, 55, 57" lies: „**1859**, 59; **1860**, 55".*
*S. 517, Z. 20 v. u. statt: „1859, 1859" lies: „**1859**, 59".*

***Terpinhydrat** $C_{10}H_{22}O_3$ **und Terpine** $C_{10}H_{20}O_2$ = $\frac{CH_3}{HO}>C<\frac{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>CH.C(OH).(CH_3)_2$ (*S. 519—520*). Zur Geschichte des Terpinhydrats vgl.: GINSBERG, *Ж.* **29**, 260; *C.* **1897** II, 419. Zur Configuration der beiden Terpine vgl.: G., *Ж.* **29**, 267; *C.* **1897** II, 420. — Kryoskopisches Verhalten der beiden Terpine: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 543. Beim Kochen von Terpinhydrat mit verdünnter Säure entsteht das „flüssige Terpineol" des Handels, welches zwei feste Terpineole — das Menthen(1)-ol(8) und das Menthen(8)-ol(1)

enthält (vgl.: STEPHAN, HELLE, *B.* **35**, 2155). Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 200° geht cis-Terpin glatt in Dipenten (S. 394) über (G., *Ж.* **29**, 249; *C.* **1897** II, 417).

* **Transterpin** $C_{10}H_{20}O_2$ (*S. 520, Z. 34 v. o.*). Monokline Krystalle (v. SUSTSCHINSKY, *Z. Kr.* **35**, 281).

Anhydrid des Terpins $(CH_3)_2C.CH<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>C.CH_3$ (mit O-Brücke zwischen den beiden C) *s. Cineo, Hptw. Bd. III, S. 474 und Spl. Bd. III, S. 340.*

Diformiat des Terpins $C_{12}H_{20}O_4 = C_{10}H_{18}(O.CHO)_2$. *B.* Aus Terpin (S. 391) und überschüssigem, gemischtem Ameisensäureessigsäureanhydrid (BÉHAL, *A. ch.* [7] **20**, 425; D.R.P. 115334; *C.* **1900** II, 1141). — Etwas zähflüssige Flüssigkeit von orangeähnlichem Geruch. Kp_{40}: 176—177°. D^{27}: 1,067.

* **Terpenhydrochlorid, Pinenchlorhydrat (künstlicher Campher), wirkliches Bornylchlorid** $C_{10}H_{17}Cl$ =

$$\begin{array}{l} CH_2-C(CH_3)-CHCl \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ CH_2-CH——CH_2 \end{array}$$

(*S. 520—521*). *B.* Neben Isobornylchlorid aus Borneol durch Erhitzen mit Salzsäure oder durch Einwirkung von PCl_5 (vgl.: BERTHELOT, *A.* **112**, 366; KACHLER, *A.* **197**, 93; K., SPITZER, *A.* **200**, 342; RIBAN, *A. ch.* [5] **6**, 380; WALLACH, *A.* **230**, 231; WAGNER, BRICKNER, *B.* **32**, 2302). — Schmelzp.: 131°. $[\alpha]_D^{20}$: — 18,3° in Benzol (c = 20) für ein Präparat, das aus Pinen von $[\alpha]_D^{20}$: — 17,11° bereitet war (LONG, *Am. Soc.* **21**, 637). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **81**, 316. Liefert mit Kaliumacetat bei 250° ein complexes Gemenge, das neben Terecamphen (S. 397) möglicherweise etwas Isobornylacetat enthält; Silberacetat und Eisessig ergeben bei 100° fast nur Camphen und Isobornylacetat (WAGNER, BRICKNER, *B.* **32**, 2325). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Camphersäure und Camphopyrsäureanhydrid (GARDNER, COCKBURN, *Soc.* **73**, 278). Höchst conc. Salpetersäure erzeugt bei 35° wesentlich Oxalsäure, aber bei 20° Ketopinsäure $(C_{10}H_{14}O_3)$. Bei der Einwirkung von Natrium + Alkohol entsteht Dihydrocamphen (SEMMLER, *B.* **33**, 777). Zur Einwirkung von Natrium vgl. auch: ETARD, MECKER, *C. r.* **126**, 526.

Actives cis-Pinolglykolchlorhydrin $C_{10}H_{17}O_2Cl$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ CH——C(OH)-CHCl \\ | \; \searrow O \searrow C(CH_3)_2 \quad | \\ CH_2-CH——CH_2 \end{array}$$

B. Aus französischem Terpentinöl durch folgeweise Einwirkung von unterchloriger Säure und Alkali (neben anderen Producten) (WAGNER, SLAWINSKI, *B.* **32**, 2070; GINSBERG, W., *Ж.* **30**, 675; *C.* **1899** I, 50). — Durchsichtige, an der Luft sich trübende Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 131—132°. Kp_{30}: 138—140°. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, leicht in Aether. $[\alpha]_D$: + 88° 23′. Wird durch verdünnte Kalilauge erst in der Wärme zu Pinoloxyd und cis-Pinolglykol (Schmelzp.: 123—124°) verwandelt. Gegen Permanganat sehr beständig. Zinkstaub liefert actives Pinol.

Racemisches Pinolglykolchlorhydrin $C_{10}H_{17}O_2Cl$. *B.* Entsteht neben anderen Producten durch folgeweise Einwirkung von unterchloriger Säure und Alkali auf d-Pinen (W., G., *B.* **29**, 888). — Grosse Krystalle. Schmelzp.: 105—107°. Optisch inactiv.

Stellungsisomeres Pinolglykolchlorhydrin *s. S. 382.*

Tricyclendichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$. *B.* Man giebt zu einer Emulsion von Pinen in Wasser unterchlorige Säure, fügt K_2CO_3 hinzu, extrahirt mit Aether und destillirt im Dampfstrom (GINSBERG, WAGNER, *Ж.* **30**, 675; *C.* **1899** I, 50). — Monokline Krystalle (WULFF). Schmelzp.: 165—168°.

* **Pinendibromid** $C_{10}H_{16}Br_2$ (*S. 521*). Constitution:

$$\begin{array}{l} CHBr-C(CH_3)-CHBr \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ CH_2——CH——CH_2 \end{array} \quad (?)$$

(SEMMLER, *B.* **33**, 3423). Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol entsteht das Dihydrocamphen $C_{10}H_{18}$ vom Schmelzp.: 151° (Spl. Bd. II, S. 9). Wird von Zinkstaub und Alkohol zu Tricyclen $C_{10}H_{16}$ (S. 402) reducirt (GODLEWSKI, W., *Ж.* **29**, 121; *C.* **1897** I, 1055).

Verbindung $C_{10}H_{14}Br_6$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_3 und Brom auf rechtsdrehendes Terpentinöl (MARSH, GARDNER, *Soc.* **71**, 287). — Farblose Nadeln. Schmelzpunkt: 150°.

Pinenhydrojodid aus d-Pinen, d-Bornyljodid $C_{10}H_{17}J$. *B.* Beim Einleiten von HJ in gut gekühltes d-Pinen ($[\alpha]_D$: + 18,4°) (ASCHAN, *A.* **316**, 234). — Wasserhelles, bald sich röthlich färbendes, ziemlich leicht flüssiges Oel. Schmelzp.: — 3°. Kp_{11}: 110—112°. Kp_{19}: 120—122°. D^{17}_4: 1,464. $[\alpha]_D$: + 16,02°. Wird durch Zinkstaub und Eisessig bei

Gegenwart von conc. wässeriger Jodwasserstoffsäure zu inactivem Camphan (Spl. Bd. II, S. 9) reducirt.

Pinenhydrojodid aus l-Pinen, l-Bornyljodid $C_{10}H_{17}J$. *B.* Aus französischem Terpentinöl und HJ im Eiskochsalzgemisch. Reinigung durch Erhitzen mit alkoholischem Kali und Vacuumdestillation (WAGNER, BRICKNER, *B.* **32**, 2310; A., *A.* **316**, 238). — Schwere, farblose Flüssigkeit, in der Kältemischung erstarrend. Schmelzp.: —3°. Kp_{11}: 110—112°. $[\alpha]_D$: —33,68° (A.). D^{20}_0: 1,4635. D^0_0: 1,4826. Kp_{15}: 118—119° (vgl. W., *B.* **33**, 2122 Anm.). Das Drehungsvermögen nimmt beim Erhitzen mit Kali ab (W., B.). Ist bei Lichtabschluss beständig. Permanganat greift auch in der Hitze schwer an, conc. Salpetersäure aber schon bei —20°. Alkoholisches Kali wirkt bei 100° langsam, bei 160—170° schnell ein unter Bildung von Terecamphen (S. 397) und Bornylen (S. 400) (W., B., *B.* **33**, 2121). Erhitzen mit Kaliumphenolat erzeugt ausschliesslich Camphen. Durch alkoholisches $AgNO_3$ wird das Jod quantitativ gefällt. Durch Silberacetat und Eisessig entstehen Camphen, Bornyl- und Isobornyl-Acetat (S. 337, 340), Terpineolacetat (vgl. S. 351) und Dipenten (S. 394). Geht durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub bei Gegenwart von HJ in inactives Camphan (Spl. Bd. II, S. 9) über (A.).

Inactives Bornyljodid $C_{10}H_{17}J$. Nahezu inactives Bornyljodid entsteht aus angefeuchtetem Borneol (S. 337) durch HJ bei 50° neben einem durch alkoholisches Kali leichter angreifbarem Product (W., B., *B.* **32**, 2317). Es verhält sich chemisch wie l-Bornyljodid (s. o.).

***Nitrosopinen** $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}:N.OH$ (*S. 521—522*). Giebt durch Reduction mit Zink und Eisessig Pinylamin (Hptw. Bd. IV, S. 78) und Pinocamphon (S. 380) (WALLACH, *C.* **1898** I, 573). Bei der Reduction des Bromadditionsproductes entsteht inactives Dihydrocarvon (S. 375) und Carvylamin (Hptw. Bd. IV, S. 78) (W., *A.* **300**, 290; **313**, 368).

***Nitrosylchloridterpen, Pinennitrosochlorid** $C_{10}H_{16}ONCl$ (*S. 522*). Schmelzp.: 108° (VAN ROMBURGH, *C.* **1901** I, 1006). Beim Erwärmen mit KCN in Alkohol entsteht Pinennitrosocyanid (s. u.) (TILDEN, BURROWS, *P. Ch. S.* Nr. 254).

S. 522, Z. 20 v. o. statt: „Aethylnitrat" lies: „Aethylnitrit".

Pinennitrosocyanid $C_{11}H_{16}ON_2 = C_{10}H_{16}(NO)(CN)$ (?). *B.* Aus Pinennitrosochlorid (s. o.) und KCN in Alkohol (T., B., *P. Ch. S.* Nr. 254). — Prismen. Schmelzp.: 171°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure und Toluol, sehr wenig in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Bei der Reduction mit Natrium in Amylalkohol entsteht etwas NH_3, ein Cyanid und Pinylamin (Hptw. Bd. IV, S. 78). Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entsteht eine Verbindung vom Schmelzp.: ca. 220°. Salpetersäure erzeugt eine bei 105° unter Zersetzung schmelzende Verbindung.

Methylderivat $C_{12}H_{18}ON_2 = C_{10}H_{15}(CH_3)(NO)(CN)$. *B.* Aus Pinennitrosocyanid (s. o.), CH_3J und alkoholischem Kali (T., B.). — Prismen. Schmelzp.: 67°.

Alkohol $C_{11}H_{18}O$ (aus Pinen). *B.* 20 g Pinen, 4,4 g Paraformaldehyd und 10 g Alkohol werden 12 Stunden lang auf 170—175° erhitzt (KRIEWITZ, *B.* **32**, 57). — Wasserhelle, terpentinartig riechende, hygroskopische Flüssigkeit. Kp: 232—236°. D^{20}: 0,961. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Dihydrochlorid $C_{11}H_{20}OCl_2$. Weisse Blättchen. Schmelzp.: 74°. Inactiv. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn, unlöslich in Wasser (K., *B.* **32**, 58).

Dihydrobromid $C_{11}H_{20}OBr_2$. Weisse Blättchen. Schmelzp.: 77° (K., *B.* **32**, 58).

Acetylverbindung des Alkohols $C_{11}H_{18}O$ aus Pinen $C_{13}H_{20}O_2 = C_{11}H_{17}.O.CO.CH_3$. Wasserhelle Flüssigkeit. Kp: 252—256°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser (K., *B.* **32**, 59).

Benzoylverbindung des Alkohols $C_{11}H_{18}O$ aus Pinen $C_{18}H_{22}O_2 = C_{11}H_{17}.O.CO.C_6H_5$. Gelbliches, dickflüssiges Oel. Kp_{20}: 210—215° (K., *B.* **32**, 59).

2) ****Limonen, 1-Methyl-4-Methoäthenylcyclohexen(1), p-Menthadiën(1,8)*** $\frac{CH_3}{CH_2}\!\!>\!C.CH\!<\!\frac{CH_2.CH_2}{CH_2.CH}\!\!>\!C.CH_3$ (zur Constitution vgl.: WAGNER, *B.* **27**, 1653, 2270; vgl. auch: GODLEWSKI, *Ж.* **31**, 211; *C.* **1899** I, 1241) (*S. 523—526*). a) *d-Limonen (*S. 523*). *V.* Im ätherischen Oel der Buccoblätter (KONDAKOW, BACHTSCHIEW, *J. pr.* [2] **63**, 51). Im ätherischen Oel der Blüthen der süssen Orangen (Neroli-Portugalöl) (THEULIER, *Bl.* [3] **27**, 279). Sehr reichlich im Cedroöl (von Citrus medica Risso) (BURGESS, *C.* **1901** II, 1226; **1902** I, 725). — *B.* Aus Limonenbromid (Hptw. Bd. III, S. 523) durch Zinkstaub in alkoholischer Lösung (G., ROBHANOWITSCH, *Ж.* **31**, 209; *C.* **1899** I, 1241). — Kp_{759}: 177,5°. D^0_0: 0,8585. D^{20}_{20}: 0,8441. $[\alpha]_D^{20}$: +125° 36′ (G., R.). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **81**, 315. $[\alpha]_D$: +122,7° (P.). Giebt bei der Reduction mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 250° p-Methylmethoäthycyclohexan (neben etwas Dimethyläthylcyclo-

hexan und Methylcyclohexan) (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **132**, 1256). Wird beim Ueberleiten in Gegenwart eines Wasserstoffüberschusses über frisch reducirtes Kupfer bei 190° zu einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ reducirt (S., S., *C. r.* **134**, 1130). Bleibt bei Behandlung mit Natrium + Alkohol unverändert (SEMMLER, *B.* **34**, 3125). Durch Einwirkung von Brom in Gegenwart von etwas Jod auf das aus Limonen durch Einwirkung von HBr entstehende Dipentendibromhydrat und darauffolgende Reduction des so entstehenden Bromids mit HCl und Zinkstaub, schliesslich mit Natrium und Alkohol entsteht p-Cymol (BAEYER, *B.* **31**, 1401). Bei der Einwirkung von Stickstoffperoxyd entsteht in geringer Menge Limonenol (GENVRESSE, *C. r.* **132**, 414). Giebt mit Formaldehyd einen Alkohol $C_{11}H_{18}O$ (s. u.) (KRIEWITZ, *B.* **32**, 60).

b) *l-Limonen (*S. 523*). *B.* Aus dem Xanthogensäuremethylester des d-Dihydrocarveols durch Destillation (TSCHUGAEW, *B.* **33**, 735). — Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **81**, 315. $[\alpha]_D$: —103,51° (P.).

***Limonen-Nitrosylchlorid** $C_{10}H_{16}ONCl$ (*S. 524*). Constitution:
$\frac{CH_3}{CH_2}\!\!\geqslant C.CH<\!\!\frac{CH_2.CH_2}{CH_2—\underset{\cdot\cdot}{C}}\!\!>CCl.CH_3$.
N.OH

***Actives Carvoximhydrochlorid, Hydrochlorcarvoxim** $C_{10}H_{16}ONCl$ (*S. 524 bis 525*). Constitution: $\frac{CH_3}{CH_3}\!\!>CCl.CH<\!\!\frac{CH_2.CH}{CH_2—\underset{\cdot\cdot}{C}}\!\!\geqslant C.CH_3$. *B.* Aus Hydrochlorcarvon und
N.OH
Hydroxylamin in Alkohol (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* **20**, 488). Durch Einleiten von HCl in eine methylalkoholische Lösung von Carvoxim (G., ZÜRRER, *B.* **18**, 1731). — Löst sich in kalter Natronlauge und wird durch CO_2 wieder ausgefällt (G., Z., *B.* **18**, 2221).

Inactives Hydrochlorcarvoxim *s. Hptw. Bd. III, S. 529.*

Actives Hydrochlorcarvoximbenzoat $C_{17}H_{20}O_2NCl = C_{10}H_{15}Cl:N.O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Hydrochlorcarvoxim (s. o.) und Benzoylchlorid in Aether (G., Z., *B.* **18**, 2222). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 114—115°. $[\alpha]_D$ (in Essigäther) für die Verbindung aus d-Carvon: —10,58°, aus l-Carvon: +9,92° (WALLACH, *A.* **270**, 179).

S. 525, Z. 8 v. o. statt: „B. 245" lies: „A. 245".

Alkohol $C_{11}H_{18}O$ aus Limonen. *B.* Aus Limonen durch Erhitzen mit Paraformaldehyd und Alkohol auf 190—195° (KRIEWITZ, *B.* **32**, 60). — Gelbliches, dickflüssiges Oel. Kp: 246—250°. D^{20}: 0,9568. Rechtsdrehend. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Fast unlöslich in Wasser.

Acetylverbindung des Alkohols $C_{11}H_{18}O$ aus Limonen $C_{13}H_{20}O_2 = C_{11}H_{17}.O.CO.CH_3$. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: 259—263° (K., *B.* **32**, 60).

3) ****Dipentin, Dipenten, inactives Limonen*** $\frac{CH_3}{CH_2}\!\!\geqslant C<\!\!\frac{CH_2.CH_2}{CH_2.CH}\!\!\geqslant C.CH_3$ (*S. 526 bis 529*). *V.* Im ätherischen Oel der Buccoblätter (KONDAKOW, BACHTSCHIEW, *J. pr.* [2] **63**, 51). — *Darst.* Terpin (S. 391) wird mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid 10 Stunden auf 200° erhitzt; Ausbeute: 98—99% der theoretischen (GINSBERG, *Ж.* **29**, 249; *C.* **1897** II, 417). — Giebt mit Formaldehyd einen Alkohol $C_{11}H_{18}O$ (s. u.) (KRIEWITZ, *B.* **32**, 59).

***Monohydrochlorid** $C_{10}H_{16}$ HCl (*S. 527, Z. 6 v. o.*). Durch Einwirkung von KCN bei ca. 120° entsteht Terpinen (S. 396) (TILDEN, BURROWS, *P. Ch. S.* Nr. 254).

***Dihydrochlorid** $C_{10}H_{16}$ 2HCl (*S. 527*). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **81**, 316.

S. 527, Z. 12 v. u. statt: **„Dichlorpentindihydrochlorid"** *lies:* **„Dichlordipentindihydrochlorid".**

***Dihydrojodid** $C_{10}H_{16}.2HJ$ (*S. 528*). Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 77—78° (WALDEN, *B.* **35**, 2030). Zeigt in flüssigem SO_2 erhebliche elektrische Leitfähigkeit (W.).

Alkohol $C_{11}H_{18}O$ aus Dipenten. *B.* Durch Erhitzen von Dipenten mit Paraformaldehyd und Alkohol auf 190—195° (KRIEWITZ, *B.* **32**, 59). — Gelbliches, dickflüssiges Oel. Kp: 242—248°. D^{20}: 0,9459. Inactiv. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, sehr wenig in Wasser.

Acetylverbindung des Alkohols $C_{11}H_{18}O$ aus Dipenten $C_{13}H_{20}O_2 = C_{11}H_{17}.O.CO.CH_3$. Kp: 258—261°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn (K., *B.* **32**, 60).

4) ****Carvestren, 1-Methyl-3-Methoäthenylcyclohexen(1), m-Menthadien(1,8)*** $\frac{CH_3}{CH_2}\!\!\geqslant C.CH<\!\!\frac{CH:C(CH_3)}{CH_2—CH_2}\!\!>CH_2$ (*S. 529*). *B. Beim Erhitzen von Vestrylaminhydrochlorid in einem langsamen HCl-Gasstrome* {(BAEYER, *B.* **27**, 3488)}. *Man zerlegt bei-*

gemengte Hydrochloride durch ½ stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat. — Bleibt bei Behandlung mit Natrium + Alkohol unverändert (Semmler, *B.* **34**, 3125).

*Carvestrendihydrobromid $C_{10}H_{16}.2HBr$ (*S. 529*). *B.* Durch mehrstündige Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff und Fällen mit Eis (Baeyer, *B.* **31**, 1402). — Wird das Dihydrobromid in Brom bei Gegenwart von Jod eingetragen und das entstandene Bromderivat mit Zinkstaub und Salzsäure und schliesslich mit Natrium und Alkohol vollständig entbromt, so entsteht m-Cymol.

5) ***Fenchene** (*S. 529*). Zur Geschichte vgl.: Wallach, *J. pr.* [2] **65**, 586. — *B.* Ein Gemisch isomerer Fenchene entsteht aus Fenchylchlorid oder Fenchylbromid (S. 342) durch alkoholische Kalilauge (Kondakow, Lutschinin, *J. pr.* [2] **62**, 9; *Ch. Z.* **25**, 131). Von den Isomeren wird nach K. dasjenige mit einer Doppelbindung in der Seitenkette („Isofenchen") durch organische Säuren in Gegenwart von Zinkchlorid in Ester des Isofenchylalkohols (S. 343) umgewandelt, während der Rest (mit Doppelbindung im Kern) unangegriffen bleibt (K., *J. pr.* [2] **65**, 227). — *Darst.* Durch Eintropfen von Fenchylchlorid in erhitztes Anilin (Bertram, Helle, *J. pr.* [2] **61**, 298).

d-Fenchen, D-d-Fenchen $C_{10}H_{16}$. *B.* Aus schwach linksdrehendem oder fast inactivem Fenchylchlorid durch Abspalten von HCl mittels Chinolins oder Anilins (Wallach, *A.* **302**, 372, 376; vgl. auch: B., H., *J. pr.* [2] **61**, 298). Aus D-d-Fenchylchlorid durch HCl-Abspaltung mittels Anilins (W., Neumann, *A.* **315**, 281). — Wird bei Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure oder durch Anlagern von HCl und Wiederabspalten derselben in D-l-Fenchen (s. u.) verwandelt. Wird von $KMnO_4$ viel rascher als D-l-Fenchen oxydirt; als erstes Oxydationsproduct entsteht eine Substanz, die sich mit MnO_2 verbindet, und die bei weiterer Oxydation D-d-Oxyfenchensäure (Spl. Bd. I, S. 260) giebt (W., N., *A.* **315**, 284).

l-Fenchen, D-l-Fenchen $C_{10}H_{16}$. Constitution:

```
CH2—CH———C:CH2
|    C(CH3)2   |
CH2—CH———CH2
```

(W., *A.* **315**, 298). *B.* Aus linksdrehendem Fenchylchlorid durch Behandlung mit Chinolin oder Anilin (W., *A.* **302**, 372, 376). Aus stark linksdrehendem Fenchylchlorid durch HCl-Abspaltung mittels Anilins bei Wasserbadtemperatur; schwach linksdrehendes Chlorid liefert nur schwach drehendes Fenchen (Gemenge von D-l- und D-d-Fenchen?) (W., N., *A.* **315**, 281). — *Darst.* Durch mehrstündiges Erwärmen von D-d-Fenchen (s. o.) mit alkoholischer Schwefelsäure (W., *A.* **302**, 377). — Kp: 154—156°. D^{18}: 0,866—0,867. n_D^{18}: 1,4693—1,47047 (W., *A.* **300**, 313). Kp: 150—152°. D^{18}: 0,8667. $[\alpha]_D$: —6,46° (Gardner, Cockburn, *Soc.* **73**, 275). Giebt bei der Oxydation mit conc. Salpetersäure Camphopyrsäure (Spl. Bd. I, S. 339) (G., C.). Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ D-l-Oxyfenchensäure (Spl. Bd. I, S. 260) (W.). Durch Behandlung mit Eisessig + Schwefelsäure entsteht das Acetat des Isofenchylalkohols (B., H.).

Chlorfenchen $C_{10}H_{15}Cl$ =

```
CH2—CH—  C.CH3
|   CH3.C.CH3
CH2——CH——CCl
```

. *B.* Aus α- und aus β-Chlorfenchenhydrochlorid (S. 376) durch HCl-Abspaltung (Gardner, Cockburn, *Soc.* **73**, 704; vgl. auch *Soc.* **71**, 1159). — Schmelzp.: 89—90°. Kp_{16}: 80—83°. Kp_{760}: 190—192°. Rechtsdrehend. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

Bromfenchen $C_{10}H_{15}Br$. *B.* Beim Kochen von Tribromfenchan (Spl. Bd. II, S. 12) mit Zink + Eisessig (Czerny, *B.* **33**, 2294). — Krystalle (aus Alkohol) von campherähnlichem Aussehen und Geruch. Schmelzp.: 115—116°. Sublimirt leicht.

Chlorbromfenchen $C_{10}H_{14}ClBr$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Natrium-Chlorfenchenphosphonat (S. 376—377) (G., C., *Soc.* **73**, 704). — Kp_{19}: 113° bis 114°. D^{16}: 1,38039. $[\alpha]_D$: —8,42°.

8) ***Phellandren** (*S. 529—531*). Zur Constitution vgl.: Wallach, *A.* **313**, 356. — *V.* Im Oel der Blätter von Eucalyptus toxophleba (Australien) (Parry, *C.* **1898** II, 1139). In Sassafrasölen (Power, Kleber, *C.* **1897** II, 42). Im Schinusöl, Wermuthöl und canadischen Goldruthenöl (Schimmel & Co., Bericht April **1897**, S. 49, 51, 53). Im Ceylonzimmtöl (Walbaum, Hüthig, *J. pr.* [2] **66**, 49). — Phellandren wird im Organismus in eine gepaarte Glykuronsäure übergeführt, welche bei der Spaltung mit starker Salzsäure einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (Kp: 174—176°) und ein Phenol $C_{10}H_{14}O_2$ (Krystalle vom Schmelzp.: 142°) liefert (Fromm, Hildebrandt, *H.* **33**, 579).

Die Phellandrene verschiedenen Ursprungs sind nicht identisch; denn das Phellandrennitrit (vgl. S. 396) zeigt verschiedenartige Eigenschaften, wenn es aus dem Phellandren

von Phellandrium aquaticum oder aus dem Phellandren von Eucalyptus amygdalina hergestellt wird (W., Böcker, *C.* **1902** I, 1295).

*Phellandrennitrit $(C_{10}H_{16}O_3N_2)_2$ (vgl. Wallach, *A.* **313**, 346) (*S. 530*). *Der Artikel des Hauptwerkes ist zu streichen und durch die folgenden Angaben zu ersetzen:* Nitrit des Phellandrens aus Wasserfenchelöl (von Phellandrium aquaticum), Phellandrennitrit A. *B.* Man giesst eine conc. Lösung von 270 g KNO_2 in ein Gemisch aus 200 g Phellandren, gelöst in 1000 g Benzol, und 290 g H_2SO_4 (verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser). Der gebildete Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, abgepresst, mit Holzgeist verrieben und gewaschen und dann in Chloroform gelöst; man fällt wieder mit Holzgeist und krystallisirt aus viel warmem Aether um (Pesci, *G.* **16**, 226; vgl. W., Böcker, *C.* **1902** I, 1295). — Wollige Nadeln. Schmelzp.: 89° (W.). $[\alpha]_D$: —183,5° (P.). Leicht löslich in Essigäther. Giebt durch Reduction Phellandrendiamin A (s. u.).

Nitrit des Phellandrens aus Eucalyptus amygdalina, Phellandrennitrit B. *Darst.* Man trägt 230 g Natriumnitritlösung von 44% während $1^1/_4$ Stunde unter Rühren bei 4° in verdünnte Schwefelsäure (37 g Vitriolöl und 40 ccm Wasser) ein, welche mit 100 g Phellandren, verdünnt mit 400 g Ligroïn, überschichtet ist (W., *A.* **287**, 373; **313**, 345; W., B., *C.* **1902** I, 1295; vgl. auch: Schreiner, *C.* **1901** II, 544). — Schmelzp. bei raschem Erhitzen: 111—112° (Gildemeister, Stephan, *Ar.* **235**, 591 Anm.); 112—113° (W., B.). Reines Phellandrennitrit wird von Ammoniak (D: 0,93) im Verlauf mehrerer Stunden kaum verändert; bei tagelanger Einwirkung bildet sich unter andauernder Entwickelung von N_2O ein unbeständiger, unlöslicher, farbloser Körper, welcher beim Kochen mit Wasser Säuren oder Alkalien „Nitrophellandren" (Phellandrennitrosooxyd, s. u.) liefert; die ammoniakalische Flüssigkeit liefert beim Sättigen mit CO_2 ebenfalls „Nitrophellandren". Auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Phellandrennitrit wird N_2O entwickelt und Phellandrennitrosooxyd gebildet. Durch Salpetersäure (D: 1,38) werden gebildet: zwei Verbindungen $C_7H_{10}O_4N_2$ von den Schmelzpunkten: 88—89° und 136—137°, Terephtalsäure, Isopropylbernsteinsäure und eine mit letzterer isomere Säure vom Schmelzp.: 85—88°, sowie Isobuttersäure. Durch Einwirkung von $KMnO_4$ auf in Benzol gelöstes Phellandrennitrit wird Phellandrennitrosooxyd und Isopropylbernsteinsäure gebildet. Giebt durch Reduction Phellandrendiamin B (s. u.). Natriumäthylat erzeugt Phellandrennitrosooxyd, ein Keton $C_{10}H_{18}O$, einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ und eine Base $C_{10}H_{21}N$.

*„Nitrophellandren" $C_{10}H_{15}O_2N$ (*S. 530*) wird von Wallach, *A.* **313**, 350 als **Phellandrennitrosooxyd** bezeichnet. *B.* Aus Phellandrennitrit B (s. o.) durch Einwirkung von Acetylchlorid, wie auch bei der Einwirkung von $KMnO_4$ in Benzol (W., *A.* **313**, 349, 355).

*Phellandrendiamin $C_{10}H_{20}N_2 = C_{10}H_{16}(NH_2)_2$ (*S. 530—531*). *Phellandrendiamin A (*S. 530—531*). *B.* Durch Reduction des Phellandrennitrits aus Wasserfenchelöl (s. o.) mit Zink und Eisessig (W., Böcker, *C.* **1902** I, 1295). — Kp: 250—253°. Linksdrehend. — Chlorhydrat. Zerfliesslich. — *Platinsalz. Schwer löslich in Wasser.

Phellandrendiamin B. *B.* Durch Reduction des aus dem ätherischen Oel von Eucalyptus amygdalina dargestellten Phellandrennitrits (s. o.) mit Zink und Eisessig (W., B., *C.* **1902** I, 1295). — Kp: 250—253°. Kp_{17}: 132—134°. Linksdrehend. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. — HCl-Salz. Luftbeständige, in kaltem Alkohol sehr wenig lösliche Krystalle. Schmelzp.: 209—210°. Giebt bei trockener Destillation Cymol. — Platinsalz. Leicht löslich in Wasser.

9) ****Sylvestren, 1-Methyl-3-Methoäthenylcyclohexen(1), m-Menthadiën(1,8), actives Carvestren*** (vgl. S. 394) $\frac{CH_3}{CH_2}\!\!>\!C.CH\!<\!\frac{CH:C(CH_3)}{CH_2\!-\!\!-\!CH_2}\!\!>\!CH_2$ (*S. 531*). Bei der Entbromung des durch erschöpfende Bromirung von Sylvestrendihydrobromid (Hptw. Bd. III, S. 531) gebildeten Products entsteht m-Cymol (Baeyer, *B.* **31**, 2067). Bleibt bei Behandlung mit Natrium + Alkohol unverändert (Semmler, *B.* **34**, 3125).

10) ****Terpinen*** (*S. 531—532*). Constitution: $\frac{CH_3}{CH_3}\!\!>\!C.CH\!<\!\frac{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}\!\!>\!C:CH_2$ (?) (Semmler, *B.* **34**, 712); $CH_3.C\!\lessdot\!\frac{CH.CH_2}{CH_2.CH}\!\!\geqslant\!C.CH(CH_3)_2$ (?) (Harries, *B.* **35**, 1169). *V.* Im Majoranöl (Biltz, *B.* **32**, 996). — *B.* Aus Dipentenmonohydrochlorid (S. 394) durch KCN (Tilden, Burrows, *P. Ch. S.* Nr. 254). — *Darst.* Pinen (S. 391) wird mit $^1/_4$ Thl. krystallisirter Arsensäure am Rückflusskühler gekocht (Genvresse, *C. r.* **134**, 360). — Das aus Pinen durch Arsensäure gewonnene Terpinen ist linksdrehend: α: —10° 47′ und —10° 21′ (20 cm-Rohr) (G., *A. ch.* [7] **26**, 38). Terpinen bleibt bei Behandlung mit Natrium + Alkohol unverändert (S., *B.* **34**, 3125).

*Terpinennitrosit, Terpinennitrit $C_{10}H_{16}O_3N_2$ (*S. 532, Z. 8 v. o.*). Constitution: $\frac{CH_2}{CH_3}\!>\!C.CH\!<\!\frac{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}\!>\!C(O.NO).CH\!:\!NOH$ (?) (Semmler, *B.* **34**, 714). Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge entsteht unter Entwickelung von N_2O das Oxydoxim $C_{10}H_{15}O_2N$ (s. u.) (S.) Bei der Reduction mit Natrium in Alkohol entsteht eine flüssige Base $C_{10}H_{17}.NH_2$, eine feste Base vom Schmelzp.: ca. 88° und ein carvonähnlich riechendes Keton $C_{10}H_{16}O$ (S. 386), sowie p-Cymol, unter gewissen Umständen auch ein Kohlenwasserstoff C_9H_{14} (Wallach, *C.* **1898** I, 572; *A.* **313**, 361; S., *B.* **34**, 716)

Oxydoxim $C_{10}H_{15}O_2N = \frac{CH_2}{CH_3}\!>\!C.CH\!<\!\frac{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}\!>\!\overset{\ulcorner O \urcorner}{C-C}\!:\!N.OH$ (?). *B.* Terpinennitrit (s. o.) wird mit alkoholischer Kalilauge behandelt (S., *B.* **34**, 714). — Schmelzp.: ca. 85°. Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol entsteht eine Oxydbase $C_{10}H_{17}ON$ (s. u.).

Oxydbase $C_{10}H_{17}ON = \frac{CH_2}{CH_3}\!>\!C.CH\!<\!\frac{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}\!>\!\overset{\ulcorner O \urcorner}{C-CH}.NH_2$ (?). *B.* Man reducirt das Oxydoxim $C_{10}H_{15}O_2N$ (s. o.) mit Natrium und Alkohol (S., *B.* **34**, 715). — Kp_{20}: 140—150°.

S. 532, Z. 5 v. u. die Formel muss lauten: „$CH_3.CH\!<\!\frac{CH_2.CH}{CH:CH}\!>\!C.CH(CH_3)_2$".

S. 532, Z. 2 v. u. die Formel muss lauten: „$CH_3.C\!\ll\!\frac{CH.CH_2}{CH_2.CH_2}\!>\!C\!:\!C(CH_3)_2$".

S. 532, Z. 1 v. u. statt: „Terpilenol" lies: „Terpineol".

S. 533, Z. 18 v. u. statt: „B. ***14****" lies: „B.* ***11****".*

17) *Das im Hptw. Bd. III, S. 533, Z. 7—4 v. u. als* ****Thujen, Tanaceten*** *aufgeführte Terpen besitzt nicht die dem Thujon (S. 385) entsprechende Structur* (Tschugaew, *B.* **33**, 3118), *sondern ist wahrscheinlich ein Dihydro-p-Cymol* (Tiemann, Semmler, *B.* **30**, 443). *Die Bezeichnung Thujen, Tanaceten ist als unzutreffend zu streichen. Ueber das dem Thujon wirklich entsprechende Terpen vgl. S. 401 sub Nr. 36.*

19) ****Camphen*** (*S. 533—536*). Zur Constitution vgl.: Jagelki, *B.* **32**, 1500; Bouveault, *Bl.* [3] **23**, 539; Wagner, Brykner, *B.* **33**, 2124; Semmler, *B.* **33**, 3420; **35**, 1016; Kondakow, *J. pr.* [2] **65**, 205. Bezüglich der Frage der Einheitlichkeit vgl.: K., Lutschinin, *Ch. Z.* **25**, 132; K., *J. pr.* [2] **65**, 230.

a) *Linkscamphen, Terecamphen (*S. 534*) (*vgl. auch unten Borneocamphen*) wird von W., B. (*B.* **33**, 2124) als Isobornylen bezeichnet. — Magnetische Rotation: Perkin, *Soc.* **81**, 316. Bei der Oxydation des Camphens mit verdünnter Salpetersäure entstehen neben der dreibasischen Camphosäure $C_{10}H_{14}O_6$ (Carboxylapocamphersäure) als mit Wasserdampf flüchtige Reactionsproducte: eine ungesättigte Säure $C_{10}H_{14}O_2$ vom Schmelzp.: 147°, Camphenilon $C_9H_{14}O$ und Camphenilnitrit (S. 398) (Jagelki, *B.* **32**, 1498). Unter den Producten der Oxydation konnte Camphersäure nicht nachgewiesen werden (S.). Einwirkung von Ozon oder ozonisirter Luft vgl.: Nordheim, D.R.P. 64180; *Frdl.* III, 882. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure und Alkohol entsteht Isoborneoläthyläther (S.). Durch Einwirkung von salpetriger Säure (bezw. $NaNO_2$ und Essigsäure) auf in Ligroïn gelöstes Camphen (unter Kühlung) entstehen: Camphennitrosit (S. 398), Camphennitronitrosit (S. 398) und Camphenilnitrit (J., *B.* **32**, 1501). Durch Einwirkung von N_2O_5 in Chloroform entsteht eine Aethersäure C_8H_{14}: $C(CO_2H).O.NO_2$ (S. 399) (Demyanow, *Ж.* **33**, 283; *C.* **1901** II, 346). Beim Ueberleiten von Camphen und Wasserstoff über reducirtes, erhitztes Nickel entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Sabatier, Senderens, *C. r.* **132**, 1257). Camphen addirt in Gegenwart von Zinkchlorid organische Säuren, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen auf 50° schnell unter Bildung von Estern des Isoborneols (Kondakow, *J. pr.* [2] **65**, 223). Wird im Organismus in eine gepaarte Glykuronsäure übergeführt, welche bei der Spaltung mit Salzsäure Camphenol (s. u.) liefert (Fromm, Hildebrandt, *H.* **33**, 579).

Camphenol $C_{10}H_{15}.OH$. *B.* Bei der Destillation des nach Camphenfütterung ausgeschiedenen Harns mit starker Salzsäure (F., H., *H.* **33**, 579). — Farbloses Oel. Kp: 202—204°.

e) *Borneocamphen (*S. 535*) [*höchst wahrscheinlich structuridentisch mit Terecamphen* (s. o.), vgl.: Wagner, *Bl.* [3] **16**, 1833; Aschan, Constitution des Camphers u. s. w. (Braunschweig 1903), S. 93]. *Darst.* Aus Borneol durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Säure + 2 Thle. Wasser) auf 60—100° während 6—8 Stunden unter beständigem Rühren. Ausbeute 90% (K., *Ж.* **32**, 76; *C.* **1900** I, 1101).

Camphenderivate, welche durch Umwandlung von Camphen selbst gewonnen sind.

***Salzsaures Camphen, Camphenhydrochlorid, Isobornylchlorid** $C_{10}H_{17}Cl$ (*S. 534, Z. 11 v. u. bis S. 535, Z. 3 v. o.; die im Hptw. als salzsaures Camphen und als Camphenhydrochlorid unterschiedenen Verbindungen sind identisch;* vgl.: WAGNER, BRICKNER, *B.* **32**, 2325; vgl. dazu auch SEMMLER, *B.* **33**, 3429). *B.* Neben Bornylchlorid (Pinenchlorhydrat, S. 392) aus Borneol durch Erhitzen mit Salzsäure oder durch Einwirkung von PCl_5 (vgl. W., B., *B.* **32**, 2302). Durch Einleiten von HCl-Gas in eine Lösung von Camphen in absolutem Alkohol (S., *B.* **33**, 3428). — Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol entsteht Camphen und Dihydrocamphen vom Schmelzp.: 150° (S.). Liefert mit Brom Camphendibromid (s. u.) (W., GODLEWSKI, *B.* **32**, 2303 Anm.).

Camphenhydrobromid, Camphenbromhydrat $C_{10}H_{17}Br$. *B.* Durch Einleiten von HBr in eine absolut alkoholische Camphenlösung (S., *B.* **33**, 3428). — Krystalle. Schmelzp.: 133°. Bei der Einwirkung von alkoholischen Alkalien und bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol wird Camphen gebildet.

***Camphendibromid** (bezw. Bromcamphenhydrobromid) $C_{10}H_{16}Br_2$ (*S. 535, Z. 3 v. o.*). Zur Constitution vgl.: S., *B.* **33**, 3426; MARSH, *P. Ch. S.* Nr. 204. *B.* Man setzt zu einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Camphen in Eisessig 2 At.-Gew. Brom und giesst in Wasser (S., *B.* **33**, 3426); daneben entsteht ein flüssiges Isomeres. Aus Camphen und Brom in kaltem Aether-Amylalkohol; auch durch Einwirkung von Brom auf Isobornylchlorid (s. o.) (W., G., *B.* **32**, 2303 Anm.). Entsteht in ca. 70% der theoretischen Ausbeute beim Sättigen der Lösung von Camphen in Eisessig mit HBr und darauf folgendem Zufügen von Brom (M., *P. Ch. S.* Nr. 204). — Schmelzp.: 91—91,5° (W., G.). Schmelzp.: 90°. Kp_{15}: 153—155° (S.). Mit Wasserdämpfen unzersetzt destillirbar. In alkoholischer Lösung schwach rechtsdrehend. Liefert bei der Reduction mit Natrium + Alkohol das Dihydrocamphen $C_{10}H_{18}$ vom Schmelzp.: 152°. Bei der Destillation mit Chinolin wird Bromcamphen (s. u.) gebildet (S.).

***Bromcamphen** $C_{10}H_{15}Br$ (*S. 535*). Constitution:

```
(CH3)2C ———————CBr
   |    /C:CH2    >CH2 ?
 CH3.C —————————CH2
```

(S., *B.* **33**, 3424). Liefert bei der Reduction mit Natrium + Alkohol Camphen zurück.

Bromcamphendibromid $C_{10}H_{15}Br_3$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Bromcamphen in kaltem Eisessig (S., *B.* **35**, 1020). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 77—78°. Kp_{12}: 173—176°. D^{20}: 1,816. n_D: 1,5777. Inactiv.

Camphenhydrojodid, Camphenjodhydrat $C_{10}H_{17}J$. *B.* Aus Camphen und HJ bei Zimmertemperatur (KONDAKOW, LUTSCHININ, *Ch. Z.* **25**, 132). — Krystalle.

Isobornyljodid $C_{10}H_{17}J$ (identisch mit Camphenhydrojodid?). *B.* Aus feuchtem Isoborneol und HJ bei 50° (WAGNER, BRICKNER, *B.* **32**, 2320). — Schweres Oel. Wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch alkoholisches Kali unter Bildung von Camphen zersetzt.

Camphennitrosit $C_{10}H_{16}O_3N_2$ =

```
CH2——CH——CH.NO
 |  CH3.C.CH3  |
CH2——C(CH3).CH.NO2
```

? *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphen in Ligroïnlösung (JAGELKI, *B.* **32**, 1502). — Grünliches, angenehm riechendes, bei der Destillation selbst im Vacuum sich zersetzendes Oel. Geht durch Zersetzung unter Abgabe von Wasser und Stickoxydul in Camphenilnitrit (s. u.) über. — Kaliumsalz $K.C_{10}H_{15}O_3N_2$. Rothe Krystalle (aus Alkohol), beim Erhitzen verpuffend. — Das Benzoylderivat $C_{10}H_{15}O_3N_2(CO.C_6H_5)$ bildet eine grünlichgelbe, dicke Flüssigkeit, unter vermindertem Drucke destillirbar.

Camphennitronitrosit $C_{10}H_{15}O_5N_3$ =

```
CH2——CH——C<NO
 |          NO2
 |  CH3.C.CH3  |
CH2——C(CH3).CH.NO2
```

? *B.* Scheidet sich bei langandauernder Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphen in Ligroïnlösung aus (J., *B.* **32**, 1501). — Schneeweisses Pulver. Färbt sich bei vorsichtigem Erwärmen erst blau und zersetzt sich bei 149° unter Abgabe von H_2O und Stickoxydgasen. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, löslich in Nitrobenzol beim Erwärmen mit blauer, beim Erkalten verschwindender Farbe.

Camphenilnitrit $C_{10}H_{15}O_2N$ =

```
(CH3)2C ————————CH
   |    /C:CH.NO2   >CH2 ?
 CH3.C ——————————CH2
```

B. Bei der Oxydation des Camphens mit verdünnter Salpetersäure, sowie durch Einwirkung von salpetriger

Säure auf Camphen in Ligroïnlösung (J., *B.* 32, 1499, 1502). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroïn), bei starkem Erhitzen verpuffend. Schmelzp.: 66°. Kp_{12}: 147°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt beim schwachen Erwärmen mit conc. Schwefelsäure kirschrothe Färbung. Geht durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, Zinkstaub und Eisessig oder Natrium und Alkohol in Camphenilanaldehyd $C_{10}H_{16}O$, durch Oxydation mittels $KMnO_4$ in Camphenilon $C_9H_{14}O$ über. Beim Erhitzen mit conc., wässeriger oder alkoholischer Kalilaugelösung bildet sich neben CO_2 und Ammoniak quantitativ Camphenilon.

Additionsproduct von rac. Camphen und Salpetersäure $C_{10}H_{16}.HNO_3$. *B.* Man trägt eine Lösung von Camphen in der dreifachen Gewichtsmenge Chloroform vorsichtig in stark abgekühlte, rauchende Salpetersäure ein, giesst die Reactionsmasse in Eiswasser, trennt die Chloroformschicht ab und verjagt das Chloroform auf dem Wasserbade (Bouveault, *Bl.* [3] 23, 537). — Besteht aus zwei Nitraten, von denen sich das eine bereits bei der Vacuum- oder Wasserdampf-Destillation in seine Componenten zersetzt, während das andere mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig ist, den Kp_{10}: 110° besitzt und durch alkoholische Kalilauge glatt in seine Componenten gespalten wird.

Säure $C_{10}H_{15}O_5N = C_8H_{14}:C(CO_2H).O.NO_2$. *B.* 22 g Camphen (Schmelzp.: 49°) werden in 50 ccm Chloroform gelöst und in kleinen Portionen zu 65 g Salpetersäureanhydrid und 250 ccm Chloroform unter starker Kühlung gegeben; in dem nach dem Verdampfen des Chloroforms verbleibenden Syrup bilden sich bald Krystalle der reinen Säure (Demjanow, *Ж.* 33, 284; *C.* 1901 II, 346). — Schmelzp.: 140—141°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, heissem Benzol und Eisessig. Giebt beim Erhitzen mit conc. Kalilauge oder bei der Reduction mit Zinn und HCl Dehydrocamphenylsäure. — Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht löslich. — $Ag.C_{10}H_{15}O_3N$. Weisser Niederschlag.

Verbindung von Camphen mit Chromylchlorid $C_{10}H_{16}.2CrO_2Cl_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}C.O.CrCl_2.OH \\ \vdots \\ C.O.CrCl_2.OH\end{matrix}$. *B.* Man fügt zu einer stark gekühlten Lösung von 40,8 g Camphen in 400 ccm trocknem CS_2 unter Umschütteln allmählich eine Lösung von 95 g Chromylchlorid in 950 ccm CS_2 hinzu (Bredt, Jagelki, *A.* 310, 119). — Hellbraunes, süss schmeckendes, sehr hygroskopisches Pulver, das an der Luft leicht zu einer grünen Flüssigkeit zerfliesst; etwas löslich in Aether. Wird durch Wasser unter Bildung von Camphenilanaldehyd $C_{10}H_{16}O$, Chromchlorid und Chromsäure zersetzt.

Verbindungen, welche als Camphenderivate bezeichnet werden, aber nicht aus Camphen selbst gewonnen sind.

Chlorcamphen $C_{10}H_{15}Cl$. *B.* Aus α- oder β-Chlorcamphenhydrochlorid (S. 355) durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig; es ist nicht sicher, ob die aus der α- und aus der β-Verbindung isolirten Chlorcamphene identisch sind (Marsh, Gardner, *Soc.* 71, 289). — Fest. Kp: 202° bezw. 199—201°. $[\alpha]_D$: —29,3° bezw. —33,2° in Chloroformlösung. Liefert durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure Carvenon (S. 373) (M., Hartridge, *Soc.* 73, 853; vgl. Bredt, *A.* 314, 384).

Dichlorcamphen *siehe S. 400.*

***Tribromcamphen** $C_{10}H_{13}Br_3$ (*S. 535*). Rhombisch (Miers, Bowmann). Schmelzp.: 75—76°. $[\alpha]_D$: + 32,5° in Chloroformlösung. Entfärbt weder Permanganat noch Brom (Ma., G., *Soc.* 71, 287).

1-Nitrocamphen $C_{10}H_{15}O_2N = C_{10}H_{15}.NO_2$. (Entspricht in der Structur dem 1-Hydroxycamphen, S. 372). *B.* Aus 1,1-Bromnitrocamphan (Spl. Bd. II, S. 10) durch $AgNO_3$ in absolutem Alkohol (Forster, *Soc.* 79, 646). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 56°. Siedet unter gewöhnlichem Druck unzersetzt. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform. $[\alpha]_D^{21}$: + 112,0° (0,5062 g in 25 ccm absolutem Alkohol). + 137,5° (1 g in 25 ccm Benzol). Giebt Liebermann's Reaction der Nitrosoderivate. Durch Anlagerung von HBr entsteht 2-Brom-1-Nitrocamphan, durch Brom 1,2-Dibrom-1-Nitrocamphan, durch Reduction mit Zinkstaub + Eisessig das 1-Aminocamphen (Spl. zu Bd. IV, S. 79).

***Chlorcamphensulfonsäure** $C_{10}H_{15}O_3ClS$ (*S. 535—536*). a) *α-Säure (*S. 536*). *B.* Das Chlorid der Säure entsteht neben dem isomeren β-Chlorid (S. 400) und Camphersulfonsäurechlorid (Hptw. Bd. III, S. 498) beim Behandeln von rohem d-campher-π-sulfonsaurem Natrium (vgl. S. 362) mit PCl_5 (Lapworth, Kipping, *Soc.* 69, 1549). — Tafeln aus Benzol. Schwillt bei 264—265° unter Zersetzung auf. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verkohlt beim Erhitzen mit Salzsäure.

***Chlorid** $C_{10}H_{14}O_2Cl_2S = C_{10}H_{14}Cl.SO_2Cl$ (*S. 536*). Dimorph. Krystallisirt aus kaltem Holzgeist in triklinen (*Soc.* 69, 1553) Tafeln; in Prismen aus Chloroform oder Ligroïn; Schmelzp.: 83—84°. Krystallisirt aus heissem Methylalkohol in durchsichtigen, rhom-

bischen Tafeln oder Pyramiden (*Soc.* **69**, 1555) vom Schmelzp.: 86—87°. Die trikline Modification geht auch beim Schmelzen in die rhombische Form über. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aether, Aceton und Essigester, etwas weniger in kaltem Ligroïn. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, wird aber von Alkalien leicht verseift. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 125° in SO_2 und Dichlorcamphen (s. u.).

*Amid $C_{10}H_{16}O_2NClS = C_{10}H_{14}Cl.SO_2.NH_2$ (*S. 536*). Tafeln. Schmelzp.: 161—162° Schwer löslich in Chloroform und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Essigester. Sehr beständig gegen Reductionsmittel (L., K.).

*Anilid $C_{16}H_{20}O_2NClS = C_{10}H_{14}Cl.SO_2.NH.C_6H_5$ (*S. 536*). Tafeln aus Holzgeist. Schmilzt, langsam erhitzt, bei 234° unter Bräunung (L., K.).

b) *β-Säure (*S. 536*). Blättchen aus Wasser. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Aether und Aceton. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 78—79°. Zersetzt sich bei 142°. Beim Eindampfen mit Salzsäure entsteht β-Chlorcamphensulfolacton (s. u.). — Baryumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser.

*Chlorid $C_{10}H_{14}O_2Cl_2S = C_{10}H_{14}Cl.SO_2Cl$ (*S. 536*). Tafeln aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 83—84° (L., K., *Soc.* **69**, 1560). Viel leichter löslich als das α-Chlorid (S. 399). Fast unbegrenzt löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, löslich in Methylalkohol. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

*Amid $C_{10}H_{16}O_2NClS = C_{10}H_{14}Cl.SO_2.NH_2$ (*S. 536*). Tafeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 156—157° (L., K.). Leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol, viel löslicher in Ligroïn als das α-Amid (s. o.). Sublimirbar.

*Anilid $C_{16}H_{20}O_2NClS$ (*S. 536*). Schmelzp.: 103—105°.

β-Chlorcamphensulfolacton $C_{10}H_{15}O_3ClS = C_{10}H_{15}Cl.SO_2$ (mit –O– Brücke). *B.* Beim Abdampfen von β-Chlorcamphensulfonsäure (s. o.) mit Salzsäure (L., K., *Soc.* **69**, 1564). — Nädelchen oder Tafeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 183,5—184,5°. Unlöslich in Wasser und Soda, schwer löslich in kaltem Methylalkohol, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton. Wird durch Aufkochen mit Salpetersäure nicht verändert.

*α-Dichlorcamphen $C_{10}H_{14}Cl_2$ (*S. 536*). *B.* Beim Erhitzen von α-Chlorcamphensulfonsäurechlorid (S. 399) für sich auf 170° oder besser bei 2-tägigem Erhitzen mit 5 Thln. Wasser auf 135° (L., K., *Soc.* **69**, 1559). — Prismen (aus kaltem Methylalkohol). Schmelzpunkt: 72—73°. Aeusserst flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Ligroïn und Aceton, leicht in Alkohol. Sehr beständig gegen Oxydations- und Reductions-Mittel.

f) Camphene aus Borneol und Oxalsäure $C_{10}H_{16}$. *B.* Durch Erhitzen von d-Borneol ($[\alpha]_D$: +18°, Kp: 206°) (S. 337) mit krystallisirter Oxalsäure auf 120—130° (Zelinsky, Zelikow, *B.* **34**, 3253). — Erstarrt bei 0° zu federförmigen Krystallen vom Schmelzp.: 3—4°. Kp_{742}: 155—156°. D^{25}_4: 0,8622. n_D^{25}: 1,4656. $[\alpha]_D$: +8,12°.

Beim Erhitzen des d-Borneols mit wasserfreier Oxalsäure bildeten sich zwei optisch inactive, bei 0° nicht erstarrende Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$: I. Kp_{770}: 160—161°. D^{21}_4: 0,8579. n_D^{21}: 1,4658. II. Kp_{770}: 165—167°. D^{20}_4: 0,8607. n_D^{20}: 1,4700 (Z., Z., *B.* **34**, 3254).

Aus l-Borneol (Kp: 205°, $[\alpha]_D$: —36°) (S. 338) wurde mit krystallisirter Oxalsäure bei 120—130° ebenfalls ein inactiver, bei 0° nicht erstarrender Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ erhalten. Kp_{750}: 156—157°. D^{26}_4: 0,8545. n_D^{26}: 1,4620 (Z., Z., *B.* **34**, 3255).

28) ***Bornylen***
CH₂—CH—— CH
| C(CH₃)₂
CH₂—C(CH₃)—CH
. *B.* 240 g Pinenhydrojodid (S. 392—393), 120 g KOH und 180 g Alkohol werden 4 Stunden auf 170° (Rohr) erhitzt; man trennt vom gleichzeitig entstehenden Camphen (S. 397) durch Erhitzen mit schwefelsäurehaltiger Essigsäure, wobei Camphen in Isobornylacetat (S. 340) übergeht, während Bornylen unverändert bleibt (Wagner, Brykner, *B.* **33**, 2121). — Sehr flüchtiger Körper. Schmelzp.: 97,5—98°. Kp_{750}: 149—150°. Bei der Oxydation mit verdünnter $KMnO_4$-Lösung entsteht active Camphersäure (Spl. Bd. I, S. 341, 342).

29) ***Terpen aus Cascarillöl*** *siehe S. 409.*

30) ***Euterpen, 1,1,4-Trimethylcycloheptadiën(3,6)?*** $CH_3.C\lessgtr$ (CH.CH₂.C(CH₃)₂ / CH₂.CH:CH)?

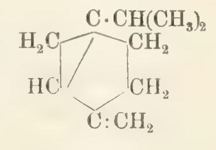
B. Dihydroeucarveol (S. 342) wird mit PCl_5 behandelt und das entstandene Chlorid mit Chinolin gekocht (Baeyer, *B.* **31**, 2075). — Kp: 161—165°. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 295). Giebt bei der Dehydrirung (durch folgeweise Anlagerung von HBr, Bromirung und Reduction) 1,2-Dimethyl-4-Aethylbenzol (Spl. Bd. II, S. 21).

31) ***Fenchelen.*** *B.* Neben Fencholenalkohol (S. 342) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Fencholenamin (Hptw. Bd. IV, S. 59) (WALLACH, *A.* **300**, 311). — Kp_{20}: 66—70°. Kp: 175—178°. D^{20}: 0,842. n_D^{20}: 1,47439.

32) ***Myrcen*** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH:C(CH_3).CH:CH_2$ (?) (vgl. BARBIER, *Bl.* [3] **25**, 690; vgl. dagegen SEMMLER, *B.* **34**, 3126, 3129). *V.* Im Bayöl (SCHIMMEL & Co., *C.* **1895** II, 307). Im Oel von Lippia citriodora (B., *Bl.* [3] **25**, 691). — *B.* Aus Likareol (S. 346) durch Einwirkung von $KHSO_4$ (neben anderen Kohlenwasserstoffen) (B.). — D^{15}: 0,8023 (SCH. & Co.). Kp: 171—172°. D: 0,8023. n_D: 1,4673 (S., *B.* **34**, 3126). Wird von Natrium + Alkohol zu Dihydromyrcen $C_{10}H_{18}$ reducirt. Giebt bei der Hydratation Myrcenol (S. 349) (B., *C. r.* **132**, 1048; *Bl.* [3] **25**, 688).

33) ***Ocimen*** *s. S. 408.*

34) ***Sabinen.*** Constitution:



(vgl. SEMMLER, *B.* **35**, 2047). *V.* In der Fraction des Sadebaumöles (S., *B.* **33**, 1463). — Flüssig. Kp: 162—166°. D: 0,84. n_D: 1,466. $[\alpha]_D$: ca. + 63°. Liefert mit Brom ein öliges Dibromid (D: 1,5). Wird von $KMnO_4$ zu Sabinenglykol (s. u.) und Sabinensäure (s. u.) oxydirt. Verhalten im Thierkörper: FROMM, HILDEBRANDT, *H.* **33**, 579.

Sabinenglykol $C_{10}H_{18}O_2$. *B.* Durch Oxydation von Sabinen mit $KMnO_4$ unter Eiskühlung (S., *B.* **33**, 1464). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 54°. Kp_{15}: 148—150°. D: 1,021. n_D: 1,402. Giebt durch Erwärmen mit sehr verdünnten Säuren Dihydrocuminalkohol (s. u.).

Dihydrocuminalkohol $C_{10}H_{16}O = C_3H_7.C_6H_6.CH_2.OH$. *B.* Durch Erwärmen von Sabinengklykol (s. o.) mit sehr verdünnten Säuren (S., *B.* **33**, 1465). — Oel. Kp: ca. 242°. D: 0,9572. n_D: 1,5018.

Sabinensäure $C_{10}H_{16}O_3$. *B.* Durch Oxydation von Sabinen mit $KMnO_4$, neben Sabinenglykol (s. o.) (S., *B.* **33**, 1465). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 57°. Das Natrium- und Kupfer-Salz sind roth. Wird von PbO_2 zu Sabinenketon (s. u.) und CO_2 oxydirt. Liefert beim Destilliren im Vacuum Cuminsäure (Spl. Bd. II, S. 843).

Sabinenketon $C_9H_{14}O = \begin{matrix} H_2C.C[CH(CH_3)_2].CH_2 \\ | \diagup \qquad\qquad | \\ HC.CO \qquad\quad CH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation von Sabinen oder Sabinensäure (s. o.) mit PbO_2 (S., *B.* **33**, 1465; *B.* **35**, 2046). — Oel. Kp: 213°. D: 0,945. n_D: 1,4629. α_D: ca. —18°. Wird von alkoholischer Bromlösung zu α-Tanacetogendicarbonsäure (Spl. Bd. II, S. 1024) oxydirt.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 135—137°. Beim Erwärmen mit 25%iger Schwefelsäure entsteht ein zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoff C_9H_{14} (S., *B.* **35**, 2047).

35) ***Synthetisches Orthoterpen*** $(CH_3)_2C:C<\begin{matrix}CH(CH_3).CH_2\\CH\text{———}CH\end{matrix}>CH_2$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Orthopulegol (S. 350) mit P_2O_5 (WALLACH, *B.* **29**, 2957). — Kp: 173—175°. D: 0,823. n_D: 1,4601 bei 18°. Riecht wie Limonen.

36) ***Synthetisches Paraterpen, Dihydro-p-Cymol, 1-Methyl-4-Methoäthyl-Cyclohexadiën(1,4?)*** $(CH_3)_2CH.C<\begin{matrix}CH_2.CH\\CH.CH_2\end{matrix}>C.CH_3$? *B.* Man führt in den Succinylbernsteinsäureester (Spl. Bd. I, S. 422) succesive eine Isopropyl- und eine Methyl-Gruppe ein, verseift zu 1-Methyl-4-Methoäthyl-Cyclohexandion(2,5), reducirt zu 1-Methyl-4-Methoäthyl-Cyclohexandiol(2,5), stellt daraus 1-Methyl-4-Methoäthyl-2,5-Dibromcyclohexan dar und erhitzt dieses mit Chinolin (BAEYER, *B.* **25**, 2122; **26**, 232; **27**, 453). — Kp: 174°. Riecht schwach terpenartig. Verharzt leicht.

37) ***Thujen*** (vgl. S. 397 Nr. 17). *B.* Die Natriumverbindung des Thujylalkohols (S. 350) wird mit CS_2 und CH_3J behandelt, der so gewonnene Thujylxanthogensäuremethylester trocken destillirt (TSCHUGAEW, *B.* **33**, 3118; vgl. *B.* **34**, 2279). Aus Trimethylthujylammoniumhydroxyd (Spl. zu Bd. IV, S. 59) durch trockene Destillation (T., *B.* **34**, 2278). — Kp: 151—152,5°. D^{20}_4: 0,8275. n_D: 1,45042. $[\alpha]_D$: —8,23° (für das aus Trimethylthujylammoniumhydroxyd hergestellte Präparat). Liefert kein krystallinisches Nitrosochlorid. Bei Einwirkung von Brom entsteht unter HBr-Entwickelung ein in Alkohol mit rother Farbe löslicher Syrup. Mit heisser, conc., essigsaurer Quecksilberacetatlösung entsteht eine krystallinische Verbindung.

38) ***Kohlenwasserstoff*** $C_{10}H_{16}$ ***aus Thymianöl*** (vgl. S. 416). Flüssig. Kp: 156° bis 158°. — Giebt ein Nitrosochlorid vom Schmelzp.: 106,5° (LABBÉ, *Bl.* [3] **19**, 1010).

39) ***Tricyclen.*** *B.* Aus Pinendibromid $C_{10}H_{16}Br_2$ (S. 392) beim Erhitzen mit Zinkstaub und Alkohol (GODLEWSKI, WAGNER, *Ж.* **29**, 121; *C.* **1897** I, 1055). — Schmelzp.: 65° bis 66°. Kp: 153°. Wird durch $KMnO_4$-Lösung auch bei längerem Kochen nicht angegriffen. In alkoholischer, schlechter in ätherischer oder CS_2-Lösung lagert es HCl an.

2. *Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ (*S. 537—539*).

Klassificirung: SCHREINER, KREMERS, *C.* **1901** II, 1226.

Vor 1) ***Aralien.*** *V.* Im ätherischen Oel von Aralia nudicaulis (ALPERS, *C.* **1899** II, 623). — Kp: 270°. D^{20}: 0,9086. $[\alpha]_D$: —7° bis —8°. n_D: 1,49936. Bildet mit HCl ein flüssiges Chlorhydrat. Beim Behandeln mit Eisessig-Salzsäure entsteht eine blaugefärbte Verbindung.

Vor 1) ***Aromadendren.*** *V.* In vielen Eucalyptusölen (SMITH, *Chem. N.* **85**, 3). — Kp: 260—265°. D^{19}: 0,9249.

Bisabolen $C_{15}H_{24}$? s. S. 404.

1) ****Cadinen*** (*S. 537*). a) *Links-Cadinen (*S. 537*). Zur Constitution vgl.: KANONNIKOW, *Ж.* **31**, 625; *C.* **1899** II, 860. *V.* In dem ätherischen Oel der Angosturarinde (BECKURTS, TRÖGER, *Ar.* **236**, 396). Sehr reichlich im Cedrelaholzöl (SCHIMMEL & Co., *C.* **1902** I, 1059). — *Darst.* Aus Kadeöl: CATHELINEAU, HAUSSER, *Bl.* [3] **25**, 931. — Kp: 264—269°. D^{19}: 0,9240. $[\alpha]_D$: —88° 37′ (B., T.). — Das Nitrosochlorid schmilzt bei 93—94°, das Nitrosat bei 105—110° (SCHREINER, KREMERS, *C.* **1899** II, 1119).

S. 537, Z. 13 v. u. statt: „25“ lies: „85“.

b) Rechts-Cadinen. *V.* Im westindischen Sandelholzöl (DEUSSEN, *Ar.* **240**, 292; vgl. *Ar.* **238**, 149). — Farb- und geruchloses Oel. Kp: 260—261°. Kp_{26}: 153—154°. D^{15}: 0,9247. α: +50°. n_D: 1,5108.

1a) ***Caparrapen.*** *B.* Bei Einwirkung von P_2O_5 auf Caparrapiol (S. 386) (TAPIA, *Bl.* [3] **19**, 643). — Farblose Flüsigkeit. D^{16}: 0,9019. $[\alpha]_D$: —2,21°. n_D: 1,4953. Schwer löslich in Alkohol.

2) ****Caryophyllen*** (*S. 537—538*). Zur Constitution vgl.: KANONNIKOW, *Ж.* **31**, 625; *C.* **1899** II, 860. — *V.* Im Ceylonzimmtöl (WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **66**, 54). Im Nelkenöl (ERDMANN, *J. pr.* [2] **56**, 146). — Kp_{752}: 258—259°. Kp_{13}: 123—124°. D^{24}: 0,9038 (E.). Kp_{20}: 136—137°. D^{20}: 0,9034. n_D: 1,50024. $[\alpha]_D$: —8,89° (SCHREINER, KREMERS, *C.* **1899** II, 943; vgl. auch: K., SCH., JAMES, *C.* **1899** I, 108).

Caryophyllendichlorhydrat $C_{15}H_{24}.2HCl$. Schmelzp.: 69—70° (SCHREINER, KREMERS, *C.* **1899** II, 1119; **1902** I, 41). Wird durch Eisessig und Natriumacetat anscheinend in Cloven (S. 403) übergeführt (SCH., K.).

*Caryophyllennitrosochlorid $C_{15}H_{24}ONCl$ (*S. 537, Z. 2 v. u.*). Weisse Krystalle. Schmelzp.: 158° (SCHREINER, KREMERS, *C.* **1899** II, 1119; vgl. K., SCH., JAMES, *C.* **1899** I, 108).

Caryophyllennitrosit $C_{15}H_{24}O_3N_2$. *B.* Man setzt zu einer Lösung von 25 ccm Caryophyllen in 25 ccm leicht siedendem Petroleumäther 25 ccm gesättigte $NaNO_2$-Lösung, dann allmählich 25 ccm Eisessig (SCH., K., *C.* **1899** II, 943; vgl. auch: K., SCH., J., *C.* **1899** I, 108). — Blaue Nadeln. Schmelzp.: 113°. $[\alpha]_D$: +102,95°. Geht bei Einwirkung von directem Sonnenlicht oder künstlichem Licht in α- und β-Caryophyllennitrosit (s. u.) über.

α-Caryophyllennitrosit. *B.* Beim Belichten einer Lösung von Caryophyllennitrosit (s. o.) in Alkohol (SCH., K., *C.* **1899** II, 943). — Schmelzp.: 113—114°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Schwach rechtsdrehend.

β-Caryophyllennitrosit. *B.* Beim Belichten einer Lösung von Caryophyllennitrosit (s. o.) in Benzol (SCH., K., *C.* **1899** II, 943). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 146—148°. Unlöslich in Alkohol und Benzol.

Caryophyllenisonitrosit (Caryophyllenbisnitrosit). *B.* Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung von Caryophyllennitrosit (s. o.) (K., SCH., J., *C.* **1899** I, 108). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 53—56°.

*Caryophyllennitrosat $C_{15}H_{24}O_4N_2$ (*S. 538*). *Darst.*: SCH., K., *C.* **1899** II, 1119. — Ziemlich löslich in Benzol und wässerigem Eisessig (K., SCH., J., *C.* **1899** I, 108). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen weisse Nadeln (Schmelzp.: 220—223°).

α-Caryophyllennitrolbenzylamin. Schmelzp.: 167° (SCH., K., *C.* **1899** II, 1119; vgl. SCH., K., *C.* **1899** II, 943).

β-Caryophyllennitrolbenzylamin. Schmelzp.: 128° (SCH., K., *C.* **1899** II, 1119; vgl. auch K., SCH., J., *C.* **1899** I, 108).

*Caryophyllennitrolpiperidid (*S. 538, Z. 7 v. o.*). Weisse Krystalle. Schmelzp.: 141—142° (K., Sch., J., *C.* **1899** I, 108).

3) ****Cedren*** (*S. 538*). *V.* Im Cedernholzöl (Rousset, *Bl.* [3] **17**, 486). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{10}: 131—132°. α_D: —47° 54′. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig das Cedron (s. u.) und mit Chromschwefelsäuregemisch eine Säure $C_{12}H_{18}O_3$ (s. u.) neben Aceton. Beim Erhitzen auf hohe Temperaturen entstehen Benzol, Toluol, Naphtalin, Anthracen und andere Kohlenwasserstoffe.

Cedron $C_{15}H_{24}O$. *B.* Cedren wird mit Chromsäure und Eisessig bei 40—50° oxydirt, die Oxydation durch Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet (R., *Bl.* [3] **17**, 486). — Farblose Flüssigkeit. $Kp_{7,5}$: 147—151°. Giebt bei Einwirkung von Natriumhypobromit und KJ Jodoform. Verbindet sich nicht mit Disulfit. Geht bei der Reduction mit Natrium in ätherischer Lösung in Isocedrol (s. u.) über.

Cedronoxim $C_{15}H_{25}ON = C_{15}H_{24}:NOH$. Kp_8: 175—180° (R., *Bl.* [3] **17**, 487).

Cedronoximacetat $C_{17}H_{27}O_2N = C_{15}H_{24}NO(C_2H_3O)$. Kp_9: 185—190° (R.).

Isocedrol $C_{15}H_{26}O$. *B.* Durch Reduction von Cedron (s. o.) mit Natrium in ätherischer Lösung (R., *Bl.* [3] **17**, 487). — Farblose, zähe Flüssigkeit. Kp_7: 148—151°.

Benzoësäureisocedrylester $C_{22}H_{30}O_2 = C_{15}H_{25}.O.CO.C_6H_5$. Sehr zähe Flüssigkeit. Kp_6: 221—223° (R., *Bl.* [3] **17**, 487).

Säure $C_{12}H_{18}O_3$. *B.* Bei der Oxydation von Cedren mit Chromschwefelsäuregemisch (R., *Bl.* [3] **17**, 487). — Zähe Flüssigkeit. Kp_9: 220—230°. — $C_{12}H_{17}O_3Ag$.

4) ****Cloven*** (*S. 538*). Wahrscheinlich identisch mit Cloven ist das Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ aus Caryophyllendichlorhydrat (S. 402), Eisessig und Natriumacetat (Schreiner, Kremers, *C.* **1902** I, 41). — D^{20}: 0,9191. n_D: 1,49901. α: —35,39°.

6a) ***Galipen.*** *α*) Galipen, inactives Sesquiterpen aus Angosturarindenöl. *B.* Aus einem inactiven Antheile des ätherischen Oeles der Angosturarinde mittels Phosphorsäureanhydrids isolirt (Beckurts, Tröger, *Ar.* **236**, 401). — Bläulichgrünes Oel. Kp: 255—260°. D^{19}: 0,912. n_D: 1,50513. Inactiv. Liefert mit Bromwasserstoff ein flüssiges Additionsproduct.

β) Rechtsdrehendes Sesquiterpen aus Angosturarindenöl, d-Galipen? *B.* Aus Galipol (S. 386) oder den Fractionen 250—280° des Angosturarindenöls durch Acetanhydrid bei 170° gewonnen (B., T., *Ar.* **235**, 528; **236**, 394). — Hellgelbes Oel. Riecht nicht so stark wie das Rohöl. Kp: 258—259°. D^{20}: 0,9110. α_D: +18° (l = 100 mm). n_D: 1,50374. Löslich in den organischen Mitteln ausser Eisessig. Addirt 2HCl und 2HBr.

γ) Linksdrehendes Sesquiterpen aus Angosturarindenöl, l-Galipen? *B.* Aus seinem Hydrobromid durch Erhitzen mit Anilin (B., T., *Ar.* **235**, 642). — Kp: 265°. — Hydrochlorid. Schmelzp.: 114° (B., T., *Ar.* **235**, 643). — Hydrobromid. *B.* Aus dem Rohöle durch Einwirkung von Eisessig-HBr (B., T., *Ar.* **235**, 641). Weisse Krystalle. Schmelzp.: 123°.

9) ****Humulen***(*S. 538*). *V.* Im ätherischen Hopfenöl (Chapman, *C.* **1898** II, 360). — Kp: 263—266°. D^{15}_{15}: 0,9001. Absorbirt leicht Sauerstoff.

Ein rechtsdrehendes Humulen (Kp_{13}: 132—137°; Kp_{760}: 263—269°; D^{15}_4: 0,8926; α_D^{22}: +10°48′ im 2 dcm-Rohre) findet sich (gemischt mit einem anderen Sesquiterpen?) im Pappelöl (Fichter, Katz, *B.* **32**, 3183).

*Humulennitrosit $C_{15}H_{24}O_3N_2$ (*S. 538*). a) **α*-Derivat (*S. 538*). Schmelzp.: 127° (Fischer, Katz).

b) **β*-Derivat (*S. 538*). Schmelzp.: 172° (F., K.).

*Humulennitrolbenzylamin $C_{22}H_{32}ON_2 = C_{15}H_{24}ON(NH.CH_2.C_6H_5)$ (*S. 538*). Schmelzpunkt: 132—133° (F., K., *B.* **32**, 3184).

Isonitrosohumulen $C_{15}H_{23}ON = C_{15}H_{22}:N.OH$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Humulennitrosochlorid (Hptw. Bd. III, S. 538) (F., K., *B.* **32**, 3184). — Gelbliches, zähes Oel. Kp_{13}: 185—195°.

16) ***Santalene*** und ***Isosantalene*** *s. S. 414—415.*

17) ***Sesquiterpen*** aus Citronellöl (vgl. S. 409) (Schimmel & Co., *C.* **1899** II, 879). — Kp_{15}: 157°. Kp: 260—270° (unter Zersetzung). D^{15}: 0,8643. α_D^{15}: +1°28′ (l = 100 mm). n_D^{15}: 1,51849.

18) ***Sesquiterpen*** aus Citronellöl (vgl. S. 409) (Schimmel & Co., *C.* **1899** II, 879). — Kp_{16}: 170—172°. Kp_{760}: 272—275°. D^{15}: 0,912. α_D^{15}: +5°50′ (l = 100 mm).

19) ***Zingiberen.*** *V.* Hauptbestandtheil des Ingweröles (vgl. S. 405) (v. Soden, Rojahn, *C.* **1900** II, 97). — Farbloses, zur Verharzung neigendes Oel. Kp: 269—270°.

Kp_{14}: 134°. D^{15}: 0,872. Leicht löslich in Aether, Petroleumäther, Benzol und absolutem Alkohol. α_D^{15}: — 69° (l = 100 mm) (v. S., R.). Kp_{32}: 160—161°. D^{20}: 0,8731. $[\alpha]_D$: —73,38°. n_D: 1,49399 (SCHREINER, KREMERS, *C.* **1901** II, 1226).

Zingiberendichlorhydrat $C_{15}H_{24}.2HCl$. *B.* Aus Zingiberen und trockenem Salzsäuregas in Eisessig (SCHREINER, KREMERS, *C.* **1902** I, 41). — Weisse Nadeln. Schmelzpunkt: 168—169°.

Zingiberennitrosit $C_{15}H_{24}O_3N_2$. *B.* Aus Zingiberen, $NaNO_2$ und Eisessig in Petroleumäther (SCHREINER, KREMERS, *C.* **1902** I, 41). Aus dem rohen Nitrosit des Ingweröles (S. 405) durch fractionirte Krystallisation aus heissem Methylalkohol oder heissem Aethylacetat (SCH., *C.* **1901** II, 544). — Nadeln (aus CH_3OH). Schmelzp.: 97—98°.

Zingiberennitrosat. *B.* Aus Zingiberen, Aethylnitrit und HNO_3 in Eisessig (SCH., K., *C.* **1902** I, 41). — Gelbliches Pulver (durch Lösen in Essigester und Fällen mit Alkohol). Schmelzp.: 86—88° (unter Zersetzung).

Zingiberennitrosochlorid. *B.* Aus Zingiberen, Aethylnitrit und HCl in Eisessig (SCH., K., *C.* **1902** I, 41). — Weisses Pulver. Schmelzp.: 96—97° (unter Zersetzung).

3. *Diterpene $C_{20}H_{32}$ (*S. 539—540*).

Bisabolen $(C_{10}H_{16})_2$ (?) (oder Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$?). Terpen der Bisabolmyrrha. Giebt mit HCl in trockener, ätherischer Lösung ein Chlorhydrat $(C_{10}H_{16}.2HCl)_2$ (Tafelförmige, rhombische Krystalle aus Alkohol und Aether. Schmelzp.: 79,3°. $[\alpha]_D^7$ in Chloroform: +35°17′; $[\alpha]_D^{21}$ in Aether: +37°16′). Der aus dem Chlorhydrat durch Erhitzen mit entwässertem Natriumacetat und Eisessig wieder abgeschiedene Kohlenwasserstoff siedet bei 259—260,3°; D^{17}: 0,8914; $[n]_D^{17}$: 1,4608 (TUCHOLKA, *Ar.* **235**, 296).

Diterpen aus Sandarac-Harz. *V.* Im Sandarac-Harz (HENRY, *Soc.* **79**, 1149). — *B.* Beim Erhitzen von Callitrolsäure (S. 425) im Vacuum (H.). — Farbloses Oel, welches sich beim Stehen grünlich färbt. Kp: 270—280°. D^{15}_{15}: 0,9386. $[\alpha]_D$: +55°. Brechungsindex: 1,5215. Vereinigt sich nicht mit Nitrosylchlorid oder Stickstofftrioxyd. Die ätherische Lösung absorbirt nicht HCl, aber absorbirt Brom unter HBr-Entwickelung und Bildung eines nicht krystallisirenden Bromderivates. Eine Lösung in Eisessig giebt mit conc. Schwefelsäure dunkelviolette Färbung, welche beim Erwärmen verschwindet.

Diterpen aus Pimarsäure (identisch mit Colophenhydrür, Hptw. Bd. II, S. 39?). *B.* Aus inactiver Pimarsäure durch Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure (HENRY, *Soc.* **79**, 1155). — Gelbliches Oel von blauer Fluorescenz. Kp_{11}: 180—185°. D^{15}_{15}: 0,967. Brechungsexponent: 1,5254. Optisch inactiv. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Verharzt an der Luft, entfärbt Brom in ätherischer Lösung, absorbirt nicht HCl.

6. *Aetherische Oele, wesentlich aus Terpenen $C_{10}H_{16}$ oder Polyterpenen $(C_{10}H_{16})_x$ bestehend (*S. 541—544*).

4) ***Apfelsinenschalenöl*** (*S. 541*). Siehe auch Pomeranzenschalenöl (Hptw. Bd. III, S. 544 und Spl. Bd. III, S. 406).

6) ***Bergamottöl*** (*S. 541*). Enthält Bergaptin (s. u.) (v. SODEN, ROJAHN, *C.* **1901** II, 930).

Bergaptin. *V.* Im Bergamottöl (v. SODEN, ROJAHN, *C.* **1901** II, 930). — *Darst.* Aus Destillationsrückständen des Bergamottöles (v. S., R.). — Weissliche, geruch- und geschmacklose Blättchen aus Petroleumäther oder würfelförmige Platten aus Aether. Schmelzp.: 59,5°. Leicht löslich in Alkohol, $CH_3.OH$ und Chloroform. Addirt Brom. Enthält weder freie Phenol- noch Methoxyl-Gruppen. Wird durch alkoholische Kalilauge verseift; die aus der Verseifungslauge mit H_2SO_4 frei gemachte Säure geht spontan in Bergaptin wieder über.

*S. 541, Z. 9 v. u. statt: „[2] **26**, 79“ lies: „**26**, 79“.*

8) ***Calmusöl*** (*S. 541—542*). Kp: 272—340°. D^{20}: 1,0254. α_D^{20}: (im 2 cm-Rohre): —0,68°. Enthält freie Fettsäuren und Eugenol (Spl. Bd. II, S. 587). Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entstehen sauerstoffhaltige Körper, darunter eine Verbindung $C_{15}H_{26}O_2$ (s. u.) und reichliche Mengen Asaron (Spl. Bd. II, S. 625) (THOMS, BECKSTRÖM, *B.* **34**, 1022; vgl. v. SODEN, ROJAHN, *C.* **1901** I, 992). Der charakteristische Geruch des Calmusöles scheint von einer Verbindung herzurühren, welche dem Oel mittels Disulfit entzogen werden kann; dieselbe bildet ein bald gelb werdendes Oel von angenehmem Geruch; an der Luft verändert sie sich unter Bildung von Asarylaldehyd (S. 81) (TH., B.).

Verbindung $C_{15}H_{26}O_2$. *V.* Im Kalmusöl (v. S., R., *C.* **1901** I, 992). — *B.* Scheidet sich aus den hochsiedenden verseiften und im Vacuum fractionirten Antheilen des Oeles nach mehrmonatlichem Stehen ab (v. S., R.). — Krystalle. Schmelzp.: 165—166° (v. S.,

R.); 166—167,5° (TH., B.). Zeigt neutrale Reaction. Ist unverändert sublimirbar bei 105° bis 110°. Addirt HCl und Brom. Reagirt nicht mit Essigsäureanhydrid.

9) ***Campheröl** (*S. 542*). *Vgl. auch Hptw. Bd. III, S. 546, Nr. 9 und Spl. zu Bd. III, S. 546, Nr. 8a.*

10) ***Cicuten** (*S. 542*). *Ueber Oel aus den Samen von Cicuta virosa s. Hptw. Bd. III, S. 546, Nr. 13.*

11) ***Citronenöl** (*S. 542*). Enthält 1,2—1,4% Geranylacetat (UMNEY & SWINTON, *C.* **1898** II, 1139), Nonylaldehyd und vielleicht auch Octylaldehyd (sehr wenig) (v. SODEN-ROJAHN, *B.* **34**, 2810). Ueber den Gehalt am Citronellal vgl.: TIEMANN, *B.* **32**, 822. Nach Abdestilliren der Terpene im Vacuum krystallisirt aus dem Rückstand „Citropten" (= Limettin, s. Hptw. Bd. III, S. 636 u. Spl. dazu) (THEULIER, *C.* **1901** I, 113). Unverfälschtes Oel enthält kein Pinen (SCHIMMEL & Co., Bericht April **1897**, S. 17). — Das Drehungsvermögen der Citronenessenz wird durch die während der Fruchtentwickelung maassgebenden klimatischen Verhältnisse beeinflusst (SCH. & Co.). — Analyse: SOLDAINI, BERTÈ, *G.* **27** II, 25. Aldehydbestimmung mittels Hydroxylamins: WALTHER, *P. C. H.* **41**, 585. — Ueber die Citronenölindustrie s.: BURGESS, CHILD, *C.* **1902** I, 352.

Cedroöl (Cedratöl). Oel aus den Fruchtschalen von Citrus medica (SCH. & Co., *C.* **1902** I, 1058). — D^{15}: 0,8513. Rechtsdrehend. Besteht hauptsächlich aus Limonen (S. 393 bis 394) und enthält 5,7% Citral (BURGESS, *C.* **1901** II, 1226; vgl. *C.* **1902** I, 725).

20) ***Ingweröl** (*S. 543*). Bestandtheile: Enthält in der Hauptsache ein geruchloses Sesquiterpen (Zingiberen, S. 404) und wahrscheinlich geringe Mengen von Fettaldehyden (v. SODEN, ROJAHN, *C.* **1900** II, 97). — Das rohe Nitrosit aus Ingweröl lässt sich durch fractionirte Krystallisation aus heissem Methylalkohol oder heissem Aethylacetat in Zingiberennitrosit (Schmelzp.: 97—98°, s. S. 404) und zwei Nitrosite vom Schmelzp.: 120—121° und vom Schmelzp.: 105° trennen (SCHREINER, *C.* **1901** II, 544).

23) ****Lorbeeröl*** (*S. 543*) *s. auch Hptw. Bd. III, S. 548.*

24) ***Majoranöl** (*S. 543*). D^{14}_{14}: 0,898. α_D: +15° 45′ (l = 100 mm). n_D: 1,47738. Bestandtheile: Terpinen (S. 396) und andere Terpene, Terpineol, sehr geringe Mengen von Sesquiterpenen und deren Derivaten, ausserdem Ester der Essigsäure (BILTZ, *B.* **32**, 995).

26) ***Myrthenöl.** *Vgl. auch Hptw. Bd. III, S. 548, Nr. 39.*

28) ***Pappelöl** (*S. 538*). Liefert bei der Destillation unter 12—14 mm Druck nach einem geringen Vorlauf als Hauptfraction ein Gemisch von d-Humulen (S. 403) mit einem anderen Sesquiterpen, dann ein Gemenge homologer Paraffine etwa von der Zusammensetzung $C_{24}H_{50}$ (FICHTER, KATZ, *B.* **32**, 3183).

29) ***Petersilienöl** (*S. 543*). D^{17}: 1,1206. Liefert beim Destilliren eine Fraction (Kp.: 279—285°), die ein schwer trennbares Gemisch verschiedener Substanzen darstellt; bei 290° erfolgt Zersetzung. Erhitzt man das Petersilienöl 24 Stunden mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade, so entsteht ein Oel vom Kp: 289° und der gleichen Zusammensetzung (BIGNAMI, TESTONI, *G.* **30** I, 240).

Bromid $C_{11}H_{10}O_3Br_4$. *B.* Beim vorsichtigen Bromiren von Petersilienöl in Eisessiglösung (B., T., *G.* **30** I, 250). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 131—134°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Bromid $C_{11}H_{10}O_3Br_4$. *B.* Beim Bromiren des Oeles vom Kp: 289°, welches aus Petersilienöl durch alkoholisches Kali gebildet wird (B., T., *G.* **30** I, 252). — Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 162°.

30) ***Pfefferminzöl** (*S. 543*). Einfluss der Entwickelung der Pflanze auf die Zusammensetzung des Oeles: CHARABOT, *C. r.* **130**, 518. Veränderung der Zusammensetzung beim Behandeln des Culturbodens mit NaCl: CH., HÉBERT, *C. r.* **134**, 181. — Für französisches Pfefferminzöl fand CH. (*Bl.* [3] **19**, 117) D^{18}: 0,918—0,921, Drehungsvermögen bei 18° (100 mm): —5° 54′ bis —7° 06′, Estergehalt: 7,1—10,0%, Mentholgehalt (frei): 35,7% bis 39,4%, Gesammtmentholgehalt: 43,7—46,0%, Menthongehalt: 8,8—9,6%, Säuren: Essigsäure und Valeriansäure. — Bestimmung von Menthol im Pfefferminzöl: GARFIELD, *P. C. H.* **38**, 631.

31a) ***Oele aus der bitteren Orange (Citrus bigaradia Risso)** (*S. 544, Z. 1—4 v. o.*).

***Orangenblüthenöl, Pomeranzenblüthenöl, Neroliöl** (*S. 544*) (aus den Orangenblüthen durch Destillation mit Dampf gewonnen). Als Bestandtheile (Uebersicht vgl.: HESSE, ZEITSCHEL, *J. pr.* [2] **66**, 505) wurden gefunden: Kohlenwasserstoffe (ca. 35%) [darunter ein Camphen (vgl. S. 397) und ein Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{56}$ (?)

(E. u. H. ERDMANN, *B.* **32**, 1214 Anm.)], Terpenalkohole und deren Ester (ca. 47%) [darunter l-Linalool, d-Terpineol, Geraniol und Nerol], Sesquiterpenverbindungen (d-Nerolidol $C_{15}H_{26}O$, S. 387), Anthranilsäuremethylester (0,6%) (WALBAUM, *J. pr.* [2] **59**, 351; *B.* **34**, 2603; E. u. H. E., *B.* **32**, 1214; **34**, 2283; SCHIMMEL & Co., *C.* **1899** I, 1043; H., Z., *B.* **34**, 300), Indol (unter 0,1%) (H., *B.* **32**, 2612 Anm.), Säuren und Phenole (0,1%), darunter Essigsäure und Palmitinsäure. — D^{15}: 0,870—0,875. α_D^{15}: $+2^0 50'$ bis $+6^0$ (l = 100 mm). Verseifungszahl: 35—45. Acetylzahl: 160 (H., Z.).

Ueber Zusammensetzung von Neroliöl verschiedener Herkunft und verschiedener Darstellung s.: CHARABOT, PILLET, *Bl.* [3] **19**, 853; JEANCARD, SATIE, *Bl.* [3] **23**, 605; **25**, 934; THEULIER, *Bl.* [3] **25**, 762.

Orangenblüthenextractöl. *Darst.* Durch Extraction der Orangenblüthen mit Petroleumäther, Entfernung des in Alkohol unlöslichen Wachses und Destillation der von Alkohol gelösten Antheile mit Dampf (H., Z., *J. pr.* [2] **66**, 512). — Enthält dieselben Verbindungen wie Neroliöl (s. o.). Gehalt an Anthranilsäuremethylester: 6,5%. D^{15}: 0,913. α_D^{15}: -2^0 (l = 100 mm). Verseifungszahl: 117,2.

Orangenblüthenwasseröl. *Darst.* Durch Extraction des bei der Dampfdestillation der Orangenblüthen erhaltenen Wassers (H., Z., *J. pr.* [2] **66**, 506). — Enthält dieselben Verbindungen wie Neroliöl (S. 405—406) (ausser Terpenen und Estern primärer Alkohole). Gehalt an Anthranilsäuremethylester: 11,6%. Gehalt an freien Alkoholen: 50—51%. D^{15}: 0,945. α_D^{15}: $+2^0 30'$ (l = 100 mm). Verseifungszahl: 49. Beim Verseifen des Oeles entsteht NH_3 und eine stickstoffhaltige Verbindung vom Schmelzp.: 159°.

Vergleichende Untersuchungen über die verschiedenen Gewinnungsmethoden von Orangenblüthenöl: H., Z., *J. pr.* [2] **64**, 245; **66**, 481.

*Petitgrainöl (*S. 544*) (aus den Blättern, Zweigen und jungen Früchten der bitteren Orange gewonnen). Bestandtheile: Linalool, Linalylacetat, Limonen (S. 393—394), Sesquiterpen, Geraniol, Geranylacetat (vgl. PASSY, *Bl.* [3] **17**, 519), Nerol (v. SODEN, Z., *B.* **36**, 265). Limonen ist im Petitgrainöl von Paraguay enthalten, nicht aber im französischen Oel (CHARABOT, PILLET, *Bl.* [3] **21**, 74). Ueber Eigenschaften und Zusammensetzung des Petitgrainöls aus den Blättern des Orangebaums siehe: CH., P., *Bl.* [3] **21**, 74; aus unreifen Orangen, Citronen und Apfelsinen: JEANCARD, SATIE, *Bl.* [3] **23**, 606; **25**, 934.

31b) **Neroliportugalöl**: das Oel aus den Blüthen der süssen Orange. Ist durchaus verschieden vom Neroliöl (S. 405—406) (THEULIER, *Bl.* [3] **25**, 762; **27**, 278). — Dunkelgelb (nicht rectificirt). Der Geruch erinnert in nichts an den des gewöhnlichen Neroliöles. D^{23}: 0,860. $[\alpha]_D$: $+29^0 30'$. Giebt mit 90%igem Alkohol eine Trübung, ohne sich zu lösen, scheidet in der Kälte ein Paraffin vom Schmelzp.: 55° ab. Enthält 6,35% Ester (auf Linalylacetat berechnet), aber keinen Anthranilsäuremethylester. Enthält flüssiges d-Camphen, d-Limonen (S. 393) und d-Linalool.

32) ***Süsses Pomeranzenschalenöl (Apfelsinenschalenöl)** (*S. 544*). Setzt sich zusammen aus ca. 96% Terpenen (hauptsächlich d-Limonen, S. 393), 1% sauerstoffhaltigen Verbindungen, 3% unflüchtigem Rückstand und Spuren stickstoffhaltiger Substanzen (Anthranilsäuremethylester?). Die Sauerstoffverbindungen bestehen aus ca. 5,7% n-Decylaldehyd, 8,5% Caprylsäureestern $C_7H_{15}.CO.O.C_{10}H_{17}$, 7% Nonylalkohol, 39,4% d-Terpineol und 39,4% d-Linalool (STEPHAN, *J. pr.* [2] **62**, 523; vgl. SCHIMMEL & Co., *C.* **1900** II, 969; FLATAU, LABBÉ, *Bl.* [3] **19**, 361).

33) ****Quendelöl*** (*S. 544*). *Vgl. auch Hptw. Bd. III, S. 549.*

34) ***Rosenholzöl** (*S. 544*). *Darst.* Durch Destillation des Holzes von Convolvulus scoparius (SCHIMMEL & Co., *C.* **1899** I, 1043). — D^{15}: 0,951. α_D^{15}: $+1^0 30'$ (l = 100 mm). Verseifungszahl: 0. Verseifungszahl nach dem Acetyliren: 151,3.

35) ***Sadebaumöl** (*S. 544*). Bei der Verseifung entstehen Sabinol, viel Essigsäure und kleinere Mengen einer bei 255° siedenden flüssigen Säure $C_{20}H_{36}O_5$ (s. u.) sowie einer festen, bei 260° siedenden Säure $C_{14}H_{16}O_8$ (s. u.) (FROMM, *B.* **33**, 1191; vgl. auch *B.* **31**, 2023). Die bei 162—170° siedende Fraction des Sadebaumöls (ca. 30% des Oeles) besteht aus Sabinen (S. 401) (SEMMLER, *B.* **33**, 1463). Sadebaumöl enthält Diacetyl (SCHIMMEL & Co., *C.* **1900** II, 969).

Zweibasische Säure $C_{20}H_{36}O_5$. *V.* Unter den Verseifungsproducten des Sadebaumöles (F., LISCHKE, *B.* **33**, 1210). — Flüssig. Kp: 255°. — $Mg.C_{20}H_{34}O_5$ Blättchen.

Dreibasische Säure $C_{14}H_{16}O_8$. *V.* Unter den Verseifungsproducten des Sadebaumöles (F., L., *B.* **33**, 1210). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 181°. Kp: ca. 260°.

B. *Aetherische Oele (*S. 544—550*).

Siehe auch Hptw. Bd. III, S. 541—544 und Spl. Bd. III, S. 404—406.

Litteratur: GILDEMEISTER & HOFFMANN, Die ätherischen Oele. Bearbeitet im Auftrage der Firma SCHIMMEL & Co. in Leipzig. (Leipzig 1899). — CHARABOT, DUPONT, PILLET, Les huiles essentielles et leurs principaux constituants. (Paris 1899). — H. LABBÉ, Essai des huiles essentielles. (Paris 1899). — E. J. PARRY, Chemistry of essentiel Oils and artificial Parfumes. (London 1899). — G. W. ASKINSON, Fabrication der ätherischen Oele. 3. Aufl. (Wien 1900).

Oberflächentension und Viscosität der ätherischen Oele: JEANCARD, SATIE, *Bl.* [3] **25**, 519.

Als Verseifungscoefficient in der Kälte wird von JEANCARD, SATIE, (*Bl.* [3] **23**, 37) diejenige Menge (mg) KOH, welche in der Kälte von dem in Alkohol gelösten Oel (1 g) neutralisirt wird, bezeichnet.

Giftige Wirkungen auf Mikroorganismen: BOKORNY, *Ch. Z.* **23**, 60, 75.

Genese der terpenartigen Bestandtheile während des Wachsthums der Pflanzen: CHARABOT, *A. ch.* [7] **21**, 207.

Quantitative Bestimmung in Gewürzen u. s. w.: MANN, *Ar.* **240**, 149.

Vor 1. Absynthöl. *Darst.* Durch Destillation von Artemisia absynthium: CHARABOT, *C. r.* **130**, 923. — Hat je nach dem Zeitpunkt, an welchem es destillirt wird, eine wechselnde Zusammensetzung. D: 0,9253—0,9307. Estergehalt: 9,7%—13,1%. Thujolgehalt: 16,6—19,5%. Thujongehalt: 43,1—35,0%.

Alpiniaöl. *Darst.* Aus den Wurzelstöcken von Alpinia malaccensis. — Farbloses, angenehm riechendes Oel. D^{27}: 1,039—1,047. α_D^{15}: $+0^\circ 25'$ bis $+1^\circ 5'$ (l = 100 mm) (SCHIMMEL & Co., *C.* **1899** I, 1043). Bestandtheile: d-Pinen (S. 391), Zimmtsäuremethylester (VAN ROMBURGH, *C.* **1901** I, 1006).

Angosturarindenöl. (Durch Wasserdampf gewonnen). Ist, frisch dargestellt, schwach gelblich, bräunt sich beim Stehen. D^{20}: 0,941. n_D: 1,50624. α_D: -50° (l = 100 mm) (BECKURTS, TRÖGER, *C.* **1897** II, 951; *Ar.* **235**, 518). Bestandtheile: Galipol (S. 386), Cadinen (S. 402), Galipen (S. 403). Wird durch Einfluss der Wärme rechtsdrehend (B., T., *Ar.* **236**, 392).

Oel von Aralia nudicaulis. Enthält neben Aralien (S. 402) noch einen Sesquiterpenalkohol in geringen Mengen und ausserdem wenig Azulen ($C_{16}H_{26}O$, Kp: ca. 300°) (ALPERS, *C.* **1899** II, 623).

2. *Aetherisches Oel aus **Asarum canadense** (*S. 545*). Enthält d- und l-Pinen (ca. 2%) (S. 391), d-Linalool, l-Borneol, l-Terpineol, Geraniol, Eugenolmethyläther (Hauptbestandtheil), Essigsäure, Palmitinsäure und dazwischen liegende Fettsäuren, ein Phenol $C_9H_{12}O_2$ (s. u.), ein Lacton $C_{14}H_{20}O_2$ (s. u.) und andere Substanzen (POWER, LEES, *Soc.* **79**, 59).

Phenol $C_9H_{12}O_2$. Farblose, ölige Flüssigkeit von kreosotähnlichem Geruch. Die Lösung in 90%igem Alkohol giebt mit verdünnter $FeCl_3$-Lösung violette, allmählich blass werdende Farbe. Die Lösung in absolutem Alkohol wird mit wenig conc. $FeCl_3$-Lösung grün (P., L., *Soc.* **81**, 60).

Lacton $C_{14}H_{20}O_2$. Schwach gefärbtes Oel von sehr aromatischem Geruch. Ist nur in sehr kleiner Menge vorhanden (P., L., *Soc.* **81**, 70).

4. ***Basilicumöl** (*S. 545*). *Darst.* Aus den Blättern von Ocymum basilicum L. durch Destillation mit Wasserdampf. Ausbeute: 0,04% aus frischen, 1,5% aus trockenen Blättern (DUPONT, GUERLAIN, *C. r.* **124**, 300).

Deutsches Basilicumöl aus frischem Kraut destillirt, zeigt D^{15}: 0,909. α_D^{15}: $-21^\circ 15'$ (100 mm-Rohr). Bestandtheile: Cineol, Methylchavicol (24,11%) und wahrscheinlich Linalool (ca. 40%) (BERTRAM, WALBAUM, *Ar.* **235**, 183). — Réunion-Basilicumöl zeigt D^{15}: 0,954, α_D^{15}: $+10^\circ 12'$ (100 mm-Rohr); das verseifte Oel siedet unter 10 mm Druck bei 75—140°, hauptsächlich bei 90—93°. Besteht aus Rechts-Pinen (S. 391), Cineol, Rechts-Campher und Methylchavicol (60%) (B., W., *Ar.* **235**, 176).

Basilicumöl (Abart „Selasih Mekah", Java) enthält: Eugenol (30—46%), Ocimen $C_{10}H_{16}$ (S. 408) (VAN ROMBURGH, *C.* **1901** I, 1006).

Der *„Basilicumcampher“ (*S. 545*) konnte nicht aufgefunden werden und dürfte Terpinhydrat gewesen sein (B., W.).

Ocimen $C_{10}H_{16}$. *V.* Im Basilicumöl, Abart „Selasih Mekah“ (v. R., *C.* **1901** I, 1006). — Angenehm riechendes Terpen. Kp: 176—178° (Zersetzung). Kp_{21}: 73—74°. D^{15}: 0,801. D^{22}: 0,794. $[n]_D$: 1,4861. Inactiv. Verharzt leicht in Folge von Sauerstoffaufnahme.

7. *Buchuöl (*S. 545*). Aetherisches Oel der Buccoblätter (Barosma betulina u. serratifolia). Besteht in seinen besten Handelssorten aus ca. 10% Kohlenwasserstoffen [Gemisch von d-Limonen (S. 393) und Dipenten (S. 394)], 60% eines menthonähnlichen Ketons $C_{10}H_{18}O$ (s. u.), 20% Diosphenol (s. u.), 5% Harz und 5% anderen Bestandtheilen (KONDAKOW, BACHTSCHIEW, *J. pr.* [2] **63**, 49; vgl. K., *J. pr.* [2] **54**, 433).

Keton $C_{10}H_{18}O = CH_3.CH\langle\begin{matrix}CH_2 & CO\\ CH_2 & CH_2\end{matrix}\rangle CH.CH\langle\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}$ (Menthon?). *V.* Im ätherischen Oel der Buccoblätter (K., *J. pr.* [2] **54**, 438; K., B., *J. pr.* [2] **63**, 54). — Oel, riecht wie Menthon. Kp_{760}: 208,5—209,5°. D^{19}_{19}: 0,9004. n_D: 1,45359. $[\alpha]_D$: —16° 6′. Giebt bei der Reduction d-Menthol und ein Pinakon. Das Oxim ist ölig.

*Diosphenol (*S. 545*) $C_{10}H_{18}O_2$ (vielleicht $C_{10}H_{16}O_2$?) $= CH_3.CH\langle\begin{matrix}CH_2.CH(OH)\\ CH_2 — CH_2\end{matrix}\rangle CH.CH(CH_3).CHO$ (?) (K., B., *J. pr.* [2] **63**, 72). *V.* Im Buchuöl (K., *J. pr.* [2] **54**, 434; K., B., *J. pr.* [2] **63**, 58). — *Darst.* Man extrahirt die zerkleinerten Blätter mehrmals mit Ligroïn, verjagt das Ligroïn und fractionirt den Rückstand im Vacuum. Den bei 80—190° (14 mm) siedenden Antheil kühlt man auf —20° ab und saugt das ausgeschiedene Diosphenol ab (K.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 82°. Kp_{14}: 112°. Kp_{755}: 232° (unter theilweiser Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Wasser. Optisch inactiv. Liefert mit Jodwasserstoff und Phosphor Hexahydro-p(?)-Cymol, mit Natrium in siedendem Alkohol inactives Menthol (vgl. S. 336) und zwei Glykole $C_{10}H_{20}O_2$ (s. u.). Durch P_2O_5 entsteht Propylen und m-Kresol, durch alkoholisches Kali Menthol und zugleich ein Oxydationsproduct, durch Ag_2O eine ölige Oxysäure, durch $KMnO_4$ eine ölige Säure und eine Säure vom Schmelzp.: 104°, durch Chromsäuregemisch flüchtige Säuren und unflüchtige (darunter eine ölige und eine vom Schmelzp.: 45°). Liefert ein zerfliessliches Phenylhydrazinderivat.

Oxim $C_{10}H_{17}O_2N = HO.C_9H_{14}.CH:N.OH$. Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 156° (unter Dunkelfärbung) (K.).

Festes Glykol aus Diosphenol $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3.CH\langle\begin{matrix}CH_2 & CH.OH\\ CH_2 & CH_2\end{matrix}\rangle CH.CH\langle\begin{matrix}CH_2.OH\\ CH_3\end{matrix}$ (?). *B.* Aus Diosphenol (s. o.) durch Natrium in siedendem Alkohol neben inactivem Menthol und einem öligen Glykol (s. u.) (K., B., *J. pr.* [2] **63**, 63). — Prismatische Nädelchen (aus Petroleumäther) von kühlend-scharfem Geschmack. Schmelzp.: 92°. Erstarrt bei 80°. In organischen Mitteln ausser Ligroïn leicht löslich, in Wasser schwer löslich. Reagirt mit PCl_5 und HCl. Giebt mit Phenylisocyanat ein Urethan. Durch HBr entsteht ein Gemisch von Mono- und Dibromid, durch HJ bei 185° Hexahydro-p(?)-Cymol, bei 100° inactives Menthyljodid. Beim Erwärmen mit P_2O_5 entsteht m-Kresol und Propylen.

Flüssiges Glykol aus Diosphenol $C_{10}H_{18}(OH)_2$. *B.* Neben dem festen Glykol (s. o.) (K., B., *J. pr.* [2] **63**, 67). — Geruchloses, dickes Oel. $D^{21,6}_{21,6}$: 0,9950. Kp_{13}: 141,5—145°. n_D: 1,47877.

8a. Venezuelanisches Campherholzöl. Enthält 90% Apiol (Spl. Bd. II, S. 630). D^{15}: 1,155. α_D: +2° 40′ (100 mm) (SCHIMMEL & Co., Bericht April **1897**, S. 52).

9. *Campheröl (*S. 546*). *Vgl. auch Hptw. Bd. III, S. 542, Nr. 9.*

10. *Canangaöl (aus Samarang auf Java) (*S. 546*). Bestandtheile: Salicylsäure (Spl. Bd. II, S. 885), d-Pinen (S. 391) (SCHIMMEL & Co., Bericht; *C.* **1901** II, 1007). — Für Oel aus grünen Blüthen wurde gefunden: D^{15}: 0,930; α_D^{15}: —19° 21′ (l = 100 mm); Verseifungszahl: 24,31. Für Oel aus gelben Blüthen: D^{15}: 0,956; α_D^{15}: —25° 11′ (l = 100 mm); 12% Eugenolgehalt (Spl. Bd. II, S. 587) (SCH. & Co., *C.* **1899** I, 1042). Beide Sorten sind unlöslich in 10 Vol. 95%igem Alkohol.

10a. Caparrapiöl. *Darst.* Durch Einschneiden des Baumes Nectandra caparrapi (Tapia, *Bl.* [3] **19**, 638). — Farbloses oder dunkelbraunes Oel. D^{15}: 0,9163—0,9336. $[\alpha]_D$: — 3° bis + 6,43°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, Aether, Benzol, Petroleumäther und CS_2. Bestandtheile: Caparrapinsäure (Spl. Bd. II, S. 883), Caparrapiol (S. 386).

11. *Cardamomöl (*S. 546*). Bestandtheile [Limonen (S. 393—394), Cineol (S. 340), Terpineol (S. 351)] und Eigenschaften von Oelen verschiedener Herkunft: Schimmel & Co., Bericht vom April **1897**, S. 49; Parry, *C.* **1899** II, 442.

S. 546, Z. 19 v. o. statt: „25°" *lies:* „52°".

12. *Cascarillöl (*S. 546*). Enthält: 2,1% freie Säure [Palmitinsäure, Stearinsäure (Spl. Bd. I, S. 159) und Cascarillsäure $C_{11}H_{20}O_2$]; 0,3% Eugenol (Spl. Bd. II, S. 587); 13,2% p-Cymol (Spl. Bd. II, S. 20); Terpene und Sesquiterpene; einen Alkohol $C_{15}H_{23}.OH$ vom Kp: 280—290° (11%); hochsiedende, sauerstoffhaltige Substanzen (10%); Harz (1,1%) (Fendler, Thoms, *C.* **1900** II, 574; *Ar.* **238**, 671).

Terpen $C_{10}H_{16}$. *Darst.* Aus Cascarillöl durch Destillation mit Alkohol (F., Th., *C.* **1900** II, 574; *Ar.* **238**, 682). — Kp: 155—157°. Addirt 1 Mol. HCl und 2 At. Brom zu öligen Producten. Giebt ein Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}ONCl$ vom Schmelzp.: 91—92° und ein Nitrolpiperidid $C_{10}H_{16}(NO).NC_5H_{10}$ vom Schmelzp.: 112°.

12a. Cedernblätteröl. Aus den Blättern von Juniperus virginiana (Schimmel & Co., Bericht vom April 1898, S. 14). — Süsslich riechendes Oel. D^{15}: 0,887. α_D^{15}: + 59° 25′ (l = 100 mm). Unlöslich in 10 Thln. 80%igem Alkohol. Bestandtheile: Limonen (S. 393 bis 394), Cadinen (S. 402), Borneol, Bornylester.

12b. Cedernholzöl. Bestandtheile: Cedren (S. 403) und Cedrol (S. 386) (Rousset, *Bl.* [3] **17**, 485).

12c. Cedrelaholzöl aus Cedrelaholz von Nicaragua (Schimmel & Co., *C.* **1902** I, 1059). — D^{15}: 0,9212. α_D^{15}: — 46° 50′ (l = 100 mm). Enthält hauptsächlich l-Cadinen (S. 402).

12d. Champacaöl. D^{15}: 0,938. α_D^{15}: — 52,8° (l = 100 mm). Verseifungszahl: 77,3 (Schimmel & Co., Bericht vom April **1897**, S. 10).

12e. Chrysanthemumöl. *Darst.* Durch Destillation der grünen Blätter von Chrysanthemum japonicum mit Wasserdampf. Ausbeute: 0,16% (Perrier, *Bl.* [3] **23**, 216). — Grünliches, nach Minze und Kamillen riechendes Oel. D^{15}: 0,932. n_D^{18}: 1,4931. Löslich in 10 Thln. 90%igem Alkohol. Verseifungszahl: 8,61. Scheidet beim Abkühlen ein Paraffin aus. Verbindet sich zum Theil mit Natriumbisulfit.

13. *Oel aus den Wurzeln von* ***Cicuta virosa** (*S. 546*) *s. Hptw. Bd. III, S. 542, Nr. 10.*

14. *Citronellöl (*S. 546*). Man unterscheidet zwei Sorten: „Lana-Batu" und „Mahi pangiri". Lana-Batu-Oel (D^{15}: 0,908, rechtsdrehend) enthält 28% Citronellal (S. 341), 33% Geraniol (S. 344), 8% Eugenolmethyläther (Spl. Bd. II, S. 587), kleine Mengen Camphen (S. 397), Dipenten (S. 394), l-Limonen (S. 394), Spuren von Linalool (S. 346) und zwei Sesquiterpene (Schimmel & Co., *C.* **1899** II, 879). Mahi-pangiri-Oel (D: bis 0,894, leicht löslich in 80%igem Alkohol) enthält 50—55% Citronellal, 30—40% Geraniol und ca. 1% Eugenolmethyläther (Sch. & Co., *C.* **1900** I, 906), ferner d-Citronellol (S. 331) (Sch. & Co., *C.* **1902** I, 1058). Vgl. auch: Flatau, *Bl.* [3] **21**, 159.

14a. Convallariablätteröl. *Darst.* Aus den Blättern von Convallaria majalis (Hänsel, *C.* **1901** II, 419). — Grünlichbraun. Von angenehmen aromatischem Geruch. Schmelzp.: 40,5°. Beginnt bei 120° zu sieden.

Verbindung $C_{20}H_4O_5$. *V.* Im Convallariaöl (H., *C.* **1901** II, 419). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 61°.

15a. Culilawanöl. *Darst.* Aus der Rinde von Cinnamomum Culilawan Bl.; Ausbeute 4% (Gildemeister, Stephan, *Ar.* **235**, 583). — D: 1,051. Enthält ca. 60% Eugenol, neben wenig Eugenolmethyläther.

18. *Esdragonöl (*S. 547*). Deutsches Esdragonöl, aus frischen Pflanzen destillirt, enthält ca. 68 % Methylchavicol (BERTRAM, WALBAUM, *Ar.* **235**, 182).

19. *Eucalyptusöl (*S 547*). Ueber Bestandtheile und physikalische Constanten verschiedener Eucalyptusöle vgl.: PARRY, *C.* **1898** II, 1139; SCHIMMEL & Co., *C.* **1900** I, 907; SMITH, *C.* **1901** I, 1007; SCH. & Co., *C.* **1901** II, 1006; *C.* **1902** I, 1058, 1059. In Eucalyptusölen wurden folgende Verbindungen aufgefunden: Cineol, d-Pinen, l-Pinen (S. 391), Phellandren (S. 395), Eudesmol, Citral, Linalool, Geraniol, Aromadendral (s. u.), Cuminaldehyd (?), Eudesmiasäureamylester (vgl. unten).

Eudesmiasäure $C_{14}H_{18}O_2 = C_{13}H_{17}.CO_2H$. *V.* Findet sich als Amylester im Oel von Eucalyptus aggregata (SMITH, *C.* **1901** I, 1007). — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und CS_2. Addirt Brom zu einer Verbindung vom Schmelzp.: 102—103°.

Aromadendral $C_{10}H_{14}O$ (ein Aldehyd). *V.* In verschiedenen Eucalyptusölen (SMITH, vgl. SCHIMMEL & Co., *C.* **1901** II, 1006). — *Darst.* Die über 190—195° siedenden Antheile des Oeles von Eucalyptus hemiphloia werden mit $NaHSO_3$-Lösung durchgeschüttelt und die ausgewaschene Bisulfitverbindung des Aldehyds zersetzt. — Cuminaldehydartig riechende Flüssigkeit. D^{15}: 0,9478. $[\alpha]_D^{22}$: — 49,19°. Kp: 210° (Zersetzung). Wird mit alkalischer Permanganatlösung zu einer Säure vom Schmelzp.: 259—260° und Cineol(?) oxydirt. — Das Oxim schmilzt bei 84°, das Phenylhydrazon bei 105° (Zersetzung).

Säure $C_{10}H_{14}O_2$. *B.* Durch Oxydation des Aromadendrals mit Chromsäuregemisch (S., vgl. SCH. & Co., *C.* **1901** II, 1006). — Schmelzp.: 110°.

19a. Fabianol $C_{54}H_{90}O_4$. *Darst.* Durch Destillation der Blätter von Fabiana imbricata mit Dampf (KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **237**, 11). — Goldgelbes, angenehm campher- und krauseminz- bis majoranartig riechendes Oel. Kp: 275° (uncorr.). n_D: 1,5076. Färbt sich beim Erhitzen mit Kalilauge intensiv roth.

20. *Fenchelöl (*S. 547*). Französisches Bitterfenchelöl (D^0: 1,007, α_{10}: + 18° 20′) enthält Terpene, Cymol, Fenchon, Esdragol, Anethol, Anisaldehyd, Anissäure, Anisyl-Methylketon und einen krystallisirten Körper $C_{18}H_{14}O_2$ (TARDY, *Bl.* [3] **17**, 660).

20a. Fichtennadelöl. Ueber Oele verschiedener Herkunft vgl. SCHIMMEL's Bericht vom October **1897**, S. 25.

23. *Geraniumöl (*S. 547*). *Indisches Geraniumöl (Palmarosaöl) (*S. 547*). D^{15}: 0,8960. α_D^{15}: — 0,48° (l = 100 mm). Verseifungscoefficient in der Wärme: 43,00, in der Kälte: 9,60. Estergehalt: 11,30 %. Alkoholgehalt: 84,26 % (JEANCARD, SATIE, *Bl.* [3] **23**, 39). Ueber Unterschiede vom Pelargoniumöle (s. u.) vgl. auch: CHARABOT, *Bl.* [3] **17**, 492.

Geraniumöl von Bourbon. D^{15}: 0,8905. α_D^{15}: — 8,20° (l = 100 mm). Verseifungscoefficient in der Wärme: 74,00, in der Kälte: 56,00. Estergehalt: 6,65 %. Alkoholgehalt: 71,28 % (J., S., *Bl.* [3] **23**, 39). Bestandtheile: 10 % Geraniol, 70 % Citronellol, 8 % α-Menthon (FLATAU, LABBÉ, *Bl.* [3] **19**, 790). Enthält eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$ im freien und veresterten Zustand, Essigsäure und eine kleine Menge Valeriansäure (F., L., *C. r.* **126**, 1878).

Französisches Geraniumöl (Pelargoniumöl). Bildung und Entwickelung der Bestandtheile je nach dem Reifezustand der Pflanze: CHARABOT, *A. ch.* [7] **21**, 272. — D^{15}: 0,897—0,899. α_D^{15}: — 10° bis — 10° 16′ (l = 100 mm). Säurezahl: 43,8—41,0. Verseifungszahl: 13,7—23,6. Gehalt an freien Alkoholen: 62,1—64 %. Gesammtalkoholgehalt: 67,8—68,6 % (CH.). Vgl. ferner: JEANCARD, SATIE, *Bl.* [3] **23**, 39; **25**, 516.

Spanisches Geraniumöl. D^{15}: 0,9073. α_D^{15}: — 7,30° (l = 100 mm). Verseifungscoefficient in der Wärme: 65,80, in der Kälte: 43,40. Estergehalt: 7,84 %. Alkoholgehalt: 66,23 % (J., S., *Bl.* [3] **23**, 39).

Ueber Geraniumöl aus Corsica und Afrika siehe ferner: CH., *Bl.* [3] **17**, 489; J., S., *Bl.* [3] **23**, 39.

23a. Canadisches Goldruthenöl. *Darst.* Aus Solidago Canadensis (SCHIMMEL & Co., Bericht April **1897**, S. 53). — Bestandtheile: 85 % Terpene, darunter Phellandren (S. 395) und Dipenten (S. 394), 9,2 % Borneol (theilweise als Acetat) und Cadinen (S. 402).

24a. Hanföl *s. Hptw. Bd. III, S. 538.*

25. *Hopfenöl (*S. 547*). *Darst.* Durch Destillation von Hopfen mit Wasserdampf (Chapman, *C.* **1898** II, 360). — D^{15}_{15}: 0,8743—0,8802. $[\alpha]_D$: + 0° 40′ bis + 0° 58′. Löslich in 20000 Thln. Wasser. 93%iger Alkohol löst 0,3%. Reagirt neutral gegen Lackmus, ist schwefelfrei. Bestandtheile: zwei ungesättigte Kohlenwasserstoffe vom Kp: 166—171°, D^{20}_{20}: 0,799; wenig einer sauerstoffhaltigen, im Geruch an Geraniol erinnernden Verbindung; Humulen (S. 403). Absorbirt leicht Sauerstoff unter Bildung eines harten Harzes.
Ueber Hopfenöl vgl. auch Hptw. Bd. III, S. 477.

26a. Jaborandiblätteröl. Bestandtheile: ein olefinischer Kohlenwasserstoff (Schmelzp.: 28—29°) (Schimmel & Co., *C.* **1899** I, 1043).

26b. Jasminblüthenöl. Durch Enfleurage gewonnenes Oel. *Darst.* Jasminpomade, welche durch Enfleurage gewonnen ist, wird mit Vaselinöl behandelt und dann mit Aceton extrahirt; man dampft die Extracte im Vacuum ein und destillirt den Verdampfungsrückstand mit Wasserdampf (vgl. Hesse, Müller, *B.* **32**, 565, 765). Bei der Enfleurage von Jasminblüthen mit Fett wird ca. 10 Mal soviel ätherisches Oel erhalten, als bei der Extraction der Blüthen mit flüchtigen Lösungsmitteln (s. u.) (Hesse, *B.* **34**, 291, 2918; vgl. dazu E. Erdmann, *B.* **34**, 2282). — D^{15}: 1,015. α_D^{15}: + 3° 20′ (100 mm-Rohr). Verseifungszahl: 268,8. Zu den Eigenschaften vgl. auch: Jeancard, Satie, *Bl.* [3] **23**, 555. Zusammensetzung: 3,0% Jasmon (s. u.), 2,5% Indol, 65% Benzylacetat, 7,5% Linalylacetat, 6,0% Benzylalkohol, 15,5% Linalool (H., *B.* **32**, 2619), 0,242% Anthranilsäuremethylester (H., *B.* **34**, 291); letzterer entsteht anscheinend erst bei der Enfleurage.
Durch Extraction gewonnenes Oel. *Darst.* Jasminblüthen werden mit Aether oder Petroleumäther extrahirt; das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt (H., *B.* **33**, 1585). — D^{15}: 0,940. Optisch inactiv. Verseifungszahl: 151,2 = 40% Benzylacetat. Löslich in 2 Thln. 80%igem Alkohol. Enthält Jasmon und Benzylacetat, aber kein Indol und keinen Anthranilsäuremethylester.
Durch Wasserdampfdestillation gewonnenes Oel. *Darst.* Durch Destillation frischer Jasminblüthen mit Wasserdampf und Ausäthern des Destillationswassers (H., *B.* **34**, 2921). — D^{15}: 0,968. α_D: + 4° 15′ (100 mm-Rohr). Estergehalt: 39,7% (berechnet auf Benzylacetat). Bestandtheile: 12% Benzylalkohol, 8—10% andere freie Alkohole, 22,8% Benzylacetat, 1,48% Anthranilsäuremethylester. Enthält kein Indol.

Jasmon $C_{11}H_{16}O$. *V.* Im ätherischen Jasminblüthenöl (Hesse, *B.* **32**, 2618; **33**, 1589). — *Darst.* Die bei 4 mm Druck über 100° siedenden Fractionen des Jasminblüthenöls behandelt man mit Pikrinsäure zur Entfernung des Indols und hierauf mit Hydroxylamin zur Ueberführung des Jasmons in Jasmonoxim, das man nach der Reinigung mit Säuren zerlegt (Heine & Co., D.R.P. 119890; *C.* **1901** I, 1076). — Hellgelbes Oel mit Jasmingeruch. Kp_{755}: 257—258°. D^{15}: 0,945. In Wasser löslich, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Färbt sich beim Aufbewahren dunkel.

Oxim $C_{11}H_{17}ON$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 45°. Flüchtig mit Wasserdämpfen (H., *B.* **32**, 2618).

Semicarbazon. Schmelzp.: 200—204°. Lässt sich durch Umkrystallisation in einen schwer löslichen Antheil vom Schmelzp.: 204—206° und einen leichter löslichen Antheil vom Schmelzp.: 159—201° zerlegen (H., *B.* **32**, 2619).

26c. Kadeöl. Bestandtheile: siehe Catelineau, Hausser, *Bl.* [3] **21**, 378; **23**, 557; **25**, 247.

26d. Kämpferiaöl. Enthält p-Methoxyzimmtsäureäthylester (van Romburgh; vgl. Schimmel & Co., *C.* **1900** II, 969).

26e. Kaffeeöl. *B.* Durch Destilliren gerösteter Kaffeebohnen mit Wasserdampf (E. Erdmann, *B.* **35**, 1847). — Intensiv nach Kaffee riechende Flüssigkeit. D^{15}_{0}: 1,0844. Destillirt in der Hauptmenge bei 150—190°. Die Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv blaugrün. Enthält etwa 40% Säuren, darunter kleine Mengen Essigsäure und viel Valeriansäure (Methyläthylessigsäure?), und etwa 50% Furfuralkohol, sowie etwas Furfurol. Der Träger des Kaffeearomas scheint eine stickstoffhaltige, gegen Säuren sehr empfindliche Base zu sein. Die antiseptischen Wirkungen der Röstproducte des Kaffees sind auf einen Gehalt derselben an Phenolen zurückzuführen.

27a. Kerbelöl. *Darst.* Durch Destillation von Kerbelsamen mit Wasserdampf (Charabot, Pillet, *Bl.* [3] **21**, 368). — Enthält Esdragol.

28a. Russisches Krauseminzöl. D^{15}: 0,885. α_D^{17}: — 23° 12′ (l = 100 mm). Löslich in 2 Thln. 70%igem Alkohol. Verseifungszahl: 25,9. Durch Acetyliren bestimmter Gehalt an Alkoholen $C_{10}H_{18}O$: 40,6%. Bestandtheile: 5—10% Linkscarvon, 50—60% Linkslinalool, 20% Linkslimonen + Cineol (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1898**, S. 28).

31. *Lavendelöl (*S. 547*). Enthält Cumarin (SCHIMMEL & Co., *C.* **1900** II, 969) und in geringer Menge Geraniol (wahrscheinlich als Ester) (SCH. & Co., Bericht vom April **1898**, S. 32). Ueber den Estergehalt des Lavendelöles vgl. auch: JEANCARD, SATIE, *Bl.* [3] **23**, 549. Bildung der einzelnen Bestandtheile des Lavendelöles beim Entwickeln der Pflanze: CHARABOT, *C. r.* **130**, 257.

Spanisches Lavendelöl zeigt D^{15}: 0,912—0,916, α_D: + 13° 20′ bis 16° 25′. Estergehalt (berechnet als $C_{10}H_{17}.O.CO.CH_3$): 3,15—3,4%. Gehalt an freien Terpenalkoholen: 44,5—50,5%. Enthält reichliche Mengen Borneol (CH., *Bl.* [3] **17**, 379).

Portugiesisches Lavendelöl aus Lavandula pedunculata zeigt D: 0,939, α_D: — 44° 54′. Bestandtheile: Cineol und Thujon (?) (SCH. & Co., *C.* **1898** II, 985).

32a. Lemongrasöl. *Darst.* Durch Destillation des Krautes von Andropogon citratus. — Bestandtheile: 73% Citral a, 8% Citral b (TIEMANN, KERSCHBAUM, *B.* **33**, 883; vgl. BOUVEAULT, *Bl.* [3] **21**, 419, 423), 5—6% Kohlenwasserstoffe, 1,2—2% Methylheptenon, Geraniol, l-Linalool und l-Terpineol und Ester derselben; Citronellal ist in manchen Lemongrasölproben nicht, in anderen in kleinen Mengen enthalten (T., BERTRAM, *B.* **32**, 830). Betreffs eines in kleiner Menge vielleicht sich findenden Aldehyds $C_{12}H_{22}O$ vgl.: VERLEY, *Bl.* [3] **21**, 418. Der bei der Destillation verbleibende, hochsiedende Rückstand des Lemongrasöls besteht aus Capronsäure- und Caprinsäure-Estern des Geraniols (LABBÉ, *Bl.* [3] **21**, 159).

Ueber Lemongrasöl (von Andropogon citratus) aus Deutsch Südwest- und Ost-Afrika siehe: HAENSEL, *C.* **1898** I, 513.

32b. Liebstocköl. *Darst.* Aus den Wurzeln von Levisticum offic. — Enthält festes Terpineol (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1897**, S. 27). Das Oel aus trockener Wurzel beginnt bei 170° zu sieden und zersetzt sich schon bei 200°; bei der Destillation unter vermindertem Druck bleiben ca. 60% Harz zurück. Im Destillat befindet sich ein cineolähnlicher Körper $C_{10}H_{18}O$ und ein Terpen $C_{10}H_{16}$, dem Limonen ähnlich. Durch stark alkalische Verseifung des Harzes wird Isovaleriansäure erhalten (BRAUN, *Ar.* **235**, 1).

32c. Likari-kanali-Oel. *Darst.* Aus dem Holz der weiblichen Rose. — $D^{14,5}$: 0,872 bis 0,875. $[\alpha]_D^{13}$: — 15° bis — 16°. Kp: 192—210° (THEULIER, *Bl.* [3] **25**, 468). Enthält ausser dem Hauptbestandtheil Linalool geringe Mengen verseifbarer Producte.

32d. Linaloeöl. Bestandtheile: Geraniol und d-Terpineol (SCHIMMEL & Co., *C.* **1900** II, 969).

Linaloeöl aus Guayana- oder Cayenne-Holz enthält fast ausschliesslich l-Linalool, aber weder Methylheptenon, noch Geraniol oder Terpineol (THEULIER, *C.* **1901** I, 1007).

33. *Lorbeeröl (*S. 548*), *vgl. auch Hptw. Bd. III, S. 543.*

33a. Mandarinenöl. *Darst.* Durch Pressen aus den Mandarinenschalen. — Kp: 175° bis 179°. D^{15}: 0,855. $[\alpha]_D^{16}$: + 69° 54′. Besteht hauptsächlich aus Rechts-Limonen (S. 393) und enthält wahrscheinlich geringe Mengen von Citral und Citronellal (GILDEMEISTER, STEPHAN, *Ar.* **235**, 582). Enthält 1% eines in Alkohol schwer löslichen Esters vom Schmelzp.: 64—65° (FLATAU, LABBÉ, *Bl.* [3] **19**, 364). Enthält ferner geringe Mengen von Dipenten (S. 394), Decylaldehyd, Nonylaldehyd, Linalool, Terpineol (SCHIMMEL & Co., *C.* **1901** II, 1007) und Methylanthranilsäuremethylester (WALBAUM, *J. pr.* [2] **62**, 136; vgl. SCH. & Co., D.R.P. 122568; *C.* **1901** II, 381).

34a. Maticoöl. Bestandtheile: Asaron, Eugenolmethyläther (SCHIMMEL & Co., *C.* **1898** II, 985).

37. *Monardaöl (*S. 548*). *Oel von Monarda punctata L. (*S. 548*). Hellgelb. D^{15}: 0,932. Inactiv. Bestandtheile: 62% Phenole, darunter reichliche Mengen Thymol und wahrscheinlich auch Carvacrol, ausserdem Cymol und d-Limonen (S. 393) (KREMERS, HENDRICKS, *C.* **1899** II, 125; vgl. auch: SCHUMANN, K., *C.* **1897** II, 42).

Oel von Monarda fistulosa L. Hellrothes bis dunkelrothes Oel. D^{20}: 0,941. Enthält Limonen und 68% Phenole, sowie einen Farbstoff (rothe Krystalle vom Schmelzp.:

256—266°) (K., MELZNER, *C.* **1897** II, 41; K., *C.* **1899** II, 126). Enthält Thymochinon und Thymohydrochinon (BRANDEL, K.; vgl. SCHIMMEL & Co., *C.* **1901** II, 1007).

38. *Myrrhenöl (*S. 548*). Aetherisches Oel der officinellen (Herabol-) Myrrha. Kp: 260—280°. $D^{16,5}$: 1,0. $\alpha_D^{21,5}$: — 38° 30′ (l = 50 mm). $n_D^{15,5}$: 1,5166. Giebt in ätherischer Lösung keine feste Salzsäureverbindung (TUCHOLKA, *Ar.* **235**, 298).

Aetherisches Oel der Bisabol-Myrrha. Hellgelb, charakteristisch riechend. Kp: 220—270°. D^{24}: 0,8836. $n_D^{22,8}$: 1,4874. α_D^{20}: — 14° 20′ (l = 100 mm). Enthält geringe Mengen eines Terpens $(C_{10}H_{16})_2$ (?), des „Bisabolens" (S. 404) (T., *Ar.* **235**, 291).

39. *Myrthenöl (*S. 548*). *Vgl. auch Hptw. Bd. III, S. 543, Nr. 26.*

40. *Nelkenöl (*S. 548*). Kp_8: 123—145°. $D^{20,5}$: 1,0519 (SCHIMMEL & Co.). Bestandtheile: Caryophyllen (S. 402), Eugenol, Aceteugenol (2,1—2,6%), Salicylsäure (in geringer Menge, esterartig gebunden), Furfurol (Hptw. Bd. III, S. 720) und andere Substanzen (ERDMANN, *J. pr.* [2] **56**, 143). Enthält minimale Mengen von Normalamylmethylketon, welche aber für den Geruch sehr wesentlich sind (SCHIMMEL & Co., Bericht April **1897**, S. 50). Nelkenöl aus Stielen enthält kein Aceteugenol (E.). — Bestimmung von Eugenol im Nelkenöl: THOMS; vgl. E., *J. pr.* [2] **56**, 148; VERLEY, BOELSING, *B.* **34**, 3359.

41a. Olivenblätteröl. *Darst.* Aus den Blättern des Oelbaums (HAENSEL, *C.* **1901** II, 419). — Gelblich. Von lieblichem Geruch und salbenartiger Consistenz. Schmelzp.: 26,5°.

47a. Poleyöl. (Aetherisches Oel von Mentha pulegium). Enthält neben viel Pulegon (S. 383) ca. 10% [vom Gewicht des Pulegons] Menthol (S. 332), geringe Mengen Menthon (S. 347), Limonen (S. 393) und Dipenten (S. 394) und wahrscheinlich Cineol (S. 340) (TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 186).

Oel von Pulegium micranthum *s. Hptw. Bd. III, S. 511.*

49. *Quendelöl (*S. 549*). *Vgl. auch Hptw. Bd. III, S. 544, Nr. 33.*

50. *Rautenöl (*S. 549*). Bestandtheile ausser dem Hauptbestandtheil (Methylnonylketon, Spl. Bd. I, S. 573): n-Methylheptylketon (5%), geringe Mengen freier Fettsäuren [Pelargonsäure (Spl. Bd. I, S. 157), Buttersäure ?], und eines Phenols vom Schmelzp.: 155° bis 156° (THOMS, *C.* **1901** I, 524), N-Methylanthranilsäuremethylester (Spl. Bd. II, S. 781) (SCHIMMEL & Co., *C.* **1901** II, 1007).

Algerisches Rautenöl. Gelbliches, rautenartig riechendes Oel. D^{15}: 0,842. α_D^{15}: — 5° (l = 100 mm). Erstarrt noch nicht bei — 15° (v. SODEN, HENLE, *C.* **1901** I, 1006; **1902** I, 256). Bestandtheile: n-Methylheptylketon (Hauptbestandtheil), Methylnonylketon, Ester.

51. *Rosenöl (*S. 549*). *Bulgarisches Rosenöl (*S. 549*). D^{25}: 0,860—0,863. α_D^{25}: — 2° 20′ bis — 2° 58′ (l = 100 mm) (SCHIMMEL & Co., *C.* **1901** I, 1007). Enthält 18—20% Stearopten, 40—45% Geraniol (S. 344), 26—29% Citronellol (S. 331) (SCH. & Co.), sowie geringe Mengen Phenyläthylalkohol (Spl. Bd. II, S. 649) (v. SODEN, ROJAHN, *B.* **33**, 3065).

Deutsches Rosenöl. D^{30}: 0,844—0,838. α_D^{30}: 0° 44′ bis 0° 52′ (l = 100 mm) (SCH. & Co., *C.* **1901** I, 1008). Enthält 28—40% Stearopten, 40—45% Geraniol, 13—16% Citronellol (SCH. & Co.). Enthält ferner Normalnonylaldehyd, Citral (S. 377), l-Linalool (S. 346), Phenyläthylalkohol (WALBAUM, STEPHAN, *B.* **33**, 2302). Das aus welken oder frischen Rosenblüthen durch Extraction gewonnene Oel enthält Phenyläthylalkohol als Hauptbestandtheil, während in dem gewöhnlichen durch Dampfdestillation dargestellten Rosenöl dieser Körper nur in geringer Menge vorkommt (W., *B.* **33**, 2299; W., St., *B.* **33**, 2302). In dem bei der Destillation des Oeles abfallenden Rosenwasser sind so erhebliche Mengen Phenyläthylalkohol enthalten, dass dieser Alkohol quantitativ als der Hauptbestandtheil der Rosen-Riechstoffe bezeichnet werden kann (v. S., R., *B.* **33**, 1721; **34**, 2803).

Prüfung: DIETZE, *C.* **1898** I, 223; RAIKOW, *Ch. Z.* **22**, 149, 523; JEDERMANN, *Fr.* **36**, 96.

S. 549, Z. 17 v. o. hinter: „J. pr. [2] ***49****, 187" schalte ein: „vgl. Eckart, B.* ***24****, 4205".*
S. 549, Z. 18 v. o. streiche die Worte: „geruchloses Roseol $C_{10}H_{19}.OH$".

52. *Rosmarinöl (*S. 549*). D^{15}: über 0,900. Rechtsdrehend. Klar löslich in 10 Thln. Alkohol von 80 Vol. Procenten. Enthält d-Pinen (S. 391) in geringer Menge (GILDEMEISTER, STEPHAN, *Ar.* **235**, 587).

53. *Salveiöl (*S. 549*). Deutsches Salveiöl enthält ca. 50% Tanaceton (S. 385) und eine geringe Menge Salven $C_{10}H_{18}$ (s. u.) (SEYLER, *B.* **35**, 550).

Salven $C_{10}H_{18}$. Flüssig. Kp: 142—145°. D^{20}: 0,80. $[n]_D$: 1,4438. Rechtsdrehend (SEYLER, *B.* **35**, 551). Wird mit Permanganat zu Salvenketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ (vielleicht identisch mit β-Thujaketonsäure, Spl. Bd. II, S. 883) oxydirt.

54. *Ostindisches Sandelholzöl (*S. 549*). D^0: 0,9871 (GUERBET, *C. r.* **130**, 1327). α_D: —21,1° (G., *C. r.* **130**, 418). Bestandtheile: Santen (s. u.), α-Santalen (s. u.), β-Santalen (S. 415), Santalon (S. 415), α-Santalol, β-Santalol (s. u.), Santalal (S. 415), Santalsäure, Teresantalsäure (Spl. Bd. II, S. 1239), Ameisensäure, Essigsäure (G.; v. SODEN, *Ar.* **238**, 353; MÜLLER, *Ar.* **238**, 366). — Prüfung: CONRADY, *P. C. H.* **38**, 297.

Santen C_9H_{14}. *V.* Im ostindischen Sandelholzöl (MÜLLER, *Ar.* **238**, 369). — *Darst.* Durch Fractionirung der „Vorläufe" der Sandelholzöldestillation. — Kp: 139—140°. D^{15}: 0,8710. Giebt ein blaues Nitrosit.

Santenchlorhydrat C_9H_{14}.HCl. *B.* Durch Einleiten von trockener Salzsäure zu einer Lösung von Santen (s. o.) in trockenem Aether (M., *Ar.* **238**, 371). — Schmelzp.: ca. 80°.

Santentribromid $C_9H_{13}Br_3$. Krystalle. Schmelzp.: 62—63° (M., *Ar.* **238**, 371).

α-Santennitrosochlorid C_9H_{14}.NOCl. *B.* Man tröpfelt zu einem Gemisch von 5 g Santen (s. o.), 5 g Eisessig und 6 g Aethylnitrit (Kältemischung) 7,5 ccm conc. Salzsäure (M., *Ar.* **238**, 369). — Prachtvoll blaue Krystalle. Schmelzp.: 108° (Zersetzung). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Geht an der Luft in die β-Modification (s. u.) über.

β-Santennitrosochlorid $(C_9H_{14}ONCl)_x$. *B.* Aus dem α-Nitrosochlorid (s. o.) durch Polymerisirung an der Luft (M., *Ar.* **238**, 370). — Weisse, beständige Krystalle. Geht bei 90° wieder in die blaue α-Modification über.

* Santalol (*S. 549*). *Darst.* Ein Gemenge von α- und β-Santalol (Träger der medicinischen Wirkung des Sandelholzöles) erhält man durch Verseifen des rohen Sandelholzöles mit alkoholischem Kali und nachfolgende Fractionirung im Vacuum (v. SODEN, MÜLLER, *C.* **1899** I, 1082; v. S., *Ar.* **238**, 357; HEINE & Co., D.R.P. 110485; *C.* **1900** II, 461). Reinigung durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf (H. & Co., D.R.P. 116815; *C.* **1901** I, 148); durch Behandeln mit Phtalsäureanhydrid und Verseifen des Phtalsäureesters: SCHIMMEL & Co., *C.* **1899** I, 1043. — Dickes, wasserhelles Oel. Kp: ca. 303—306°. D^{15}: 0,978—0,980. Löslich in 3 Thln. 70%igem Alkohol bei 20°. Linksdrehend. — Quantitative Bestimmung im Sandelholzöl durch Ueberführung in Santalol-Acetat mit Essigsäureanhydrid + Pyridin: VERLEY, BOELSING, *B.* **34**, 3358. Quantitative Bestimmung und Gehalt verschiedener Oele an Santalol: DULIÈRE, *C.* **1898** II, 136.

α-Santalol $C_{15}H_{23}$.OH (vgl. v. S., *Ar.* **238**, 362). *V.* Hauptbestandtheil des Santalols (vgl. oben) und des ostindischen Sandelholzöles (v. S., *Ar.* **238**, 361). — *Darst.* Man fängt die durch sehr häufiges Fractioniren des Santalols im Vacuum abgeschiedenen niedriger siedenden, schwach rechtsdrehenden Fractionen gesondert auf und führt sie durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Benzol auf 80° in rohe α-Santalylphtalsäure über; letztere löst man mit $KHCO_3$ und viel Wasser auf, entfernt die Verunreinigungen durch Ausschütteln der Lösung mit Aether, scheidet die gereinigte α-Santalylphtalsäure mit H_2SO_4 ab, äthert sie aus und verseift sie mit alkoholischer Kalilauge. Das abgeschiedene α-Santalol wird im Vacuum fractionirt (v. S.). — Dickes, schwach sandelholzartig riechendes Oel. Kp: 301—302°. Kp_8: 155°. D^{15}: 0,977. Schwach rechtsdrehend (v. S.). Kp_{13}: 162—163°. Kp: 300—301°. D^0: 0,9854. α_D: —1,2° (GUERBET, *C. r.* **130**, 1326; vgl. auch: G., *C. r.* **130**, 419). Bei Einwirkung von P_2O_5 entsteht α-Isosantalen (S. 415).

Santalylformiat $C_{16}H_{24}O_2 = C_{15}H_{23}$.O.CHO siehe BÉHAL, *A. ch.* [7] **20**, 423; D.R.P. 115334; *C.* **1900** II, 1141.

α-Santalylacetat $C_{17}H_{26}O_2 = C_{15}H_{23}$.O.CO.$CH_3$. Oel. Kp: 311—312°. D^{15}: 0,988 (v. S., *Ar.* **238**, 363). Kp: 308—310° (G., *C. r.* **130**, 1327).

β-Santalol $C_{15}H_{26}O$ oder $C_{15}H_{24}O$? (vgl. v. S., *Ar.* **238**, 363). Kp_{14}: 170—171°. Kp: 309—310°. D^0: 0,9868. α_D: —56° (G., *C. r.* **130**, 1326; vgl. G., *C. r.* **130**, 419). Bei Einwirkung von P_2O_5 entsteht β-Isosantalen (S. 415).

β-Santalylacetat $C_{17}H_{28}O_2$ oder $C_{17}H_{26}O_2$. Wenig riechende Flüssigkeit. Kp: 316° bis 317° (G., *C. r.* **130**, 1327).

Santalene $C_{15}H_{24}$. Eine Lösung einiger Tropfen von α- oder β-Santalen in 1 ccm Essigsäure färbt sich auf Zusatz von 1—2 Tropfen conc. Schwefelsäure johannisbeerroth; die Farbe geht im Laufe einiger Stunden in Braun über (GUERBET, *Bl.* [3] **23**, 540).

α-Santalen $C_{15}H_{24}$. *V.* Im ostindischen Sandelholzöl (G., *C. r.* **130**, 418). — Kp: 253—254° (corr.). D^0: 0,9134. α_D: —13,98° (G., *C. r.* **130**, 1325; *Bl.* [3] **23**, 221). Giebt

mit NOCl nur ein Nitrosochlorid (s. u.), welches in Alkohol fast unlöslich ist. — Dichlorhydrat $C_{15}H_{24}.2HCl$. Flüssig. α_D: + 6,1°. — Acetat $C_{15}H_{24}.C_2H_4O_2$. Kp_{14}: 164—165°.

α-Santalennitrosochlorid $C_{15}H_{24}ONCl$. Schmelzp.: 122°. Fast unlöslich in Alkohol und Essigäther, leicht löslich in Petroleumäther und Benzol (G., *C. r.* **130**, 1325).

α-Santalennitrolpiperidid $C_{20}H_{34}ON_2 = C_{15}H_{24}(NO)(NC_5H_{10})$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108—109° (G., *C. r.* **130**, 1326).

β-Santalen $C_{15}H_{24}$. *V.* Im ostindischen Sandelholzöl (G., *C. r.* **130**, 418). — *B.* Durch Fractionirung des verseiften ostindischen Sandelholzöles (v. Soden, Müller, *C.* **1899** I, 1082; v. S., *Ar.* **238**, 363). — Dünnflüssiges, wasserhelles Oel mit schwachem Cederngeruch. Kp: 261—262°. D^{15}: 0,898 (v. S., M.). Kp: 263—264° (corr.). D^0: 0,9139. α_D: — 28,55° (G., *C. r.* **130**, 1325; *Bl.* [3] **23**, 221). Leicht löslich in Chloroform, Aether, Benzol und Petroleumäther, löslich in Alkohol. Addirt 2 Moleküle HCl, HBr, Brom unter Bildung von flüssigen Additionsproducten. Geht beim Hydratisiren mit Eisessig, H_2SO_4 und wenig Wasser in einen cedernartig riechenden, wahrscheinlich inactiven Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ [Kp_6: 160—165°, D^{15}: 0,978] über (v. S., M.). Giebt mit NOCl zwei isomere Nitrosochloride (s. u.), welche beide in Alkohol löslich sind (G.). — Dichlorhydrat $C_{15}H_{24}.2HCl$. α_D: + 8° (G.). — Acetat $C_{15}H_{24}.C_2H_4O_2$. Kp_{14}: 167—168° (G.).

β-Santalennitrosochlorid $C_{15}H_{24}ONCl$. Schmelzp.: 152°. Schwerer löslich in Alkohol als das Isomere (s. u.) (G., *C. r.* **130**, 1326).

Iso-β-Santalennitrosochlorid $C_{15}H_{24}ONCl$. Schmelzp.: 106°. Leichter löslich in Alkohol als das Isomere (s. o.) (G., *C. r.* **130**, 1326).

β-Santalennitrolpiperidid $C_{20}H_{34}ON_2 = C_{15}H_{24}(NO)(NC_5H_{10})$. *B.* Aus dem bei 152° schmelzenden β-Santalennitrosochlorid (s. o.) und Piperidin in alkoholischer Lösung (G., *C. r.* **130**, 1326). — Schmelzp.: 101°.

Iso-β-Santalennitrolpiperidid $C_{20}H_{34}ON_2 = C_{15}H_{24}(NO)(NC_5H_{10})$. *B.* Aus dem bei 106° schmelzenden Iso-β-Santalennitrosochlorid (s. o.) und Piperidin in alkoholischer Lösung (G., *C. r.* **130**, 1326). — Schmelzp.: 104°.

α-Isosantalen $C_{15}H_{24}$. *B.* Durch Einwirkung von P_2O_5 auf α-Santalol (S. 414) (G., *C. r.* **130**, 1327). — Kp: 255—256°. α_D: + 0,2°.

β-Isosantalen $C_{15}H_{24}$. *B.* Durch Einwirkung von P_2O_5 auf β-Santalol (S. 414) (G., *C. r.* **130**, 1327). — Kp: 259—260°. α_D: + 6,1°.

***Santalal** $C_{15}H_{24}O$ (*S. 549*). *V.* Im ostindischen Sandelholzöl (Guerbet, *C. r.* **130**, 418). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Kp_{40}: 180°. — Das Semicarbazon schmilzt bei 212° und ist schwer löslich in Aether und Petroleumäther, löslich in heissem Alkohol (G.).

Santalon $C_{11}H_{16}O$. *V.* Im ostindischen Sandelholzöl (ca. 0,045—0,07 %). (Müller, *Ar.* **238**, 373). — *Darst.* Die bei der Destillation des Holzes zuerst übergehenden „Vorläufe" des Oeles (ca. 1 %) werden mit 3 %iger Natronlauge geschüttelt und dann im Vacuum (15 mm) fractionirt. Die bei 80—100° übergehenden Antheile von D^{15}: ca. 0,98 behandelt man mit alkoholischem Semicarbazid, wobei zwei Semicarbazone, welche verschiedenen Ketonen entsprechen, erhalten werden; ein in Alkohol sehr wenig lösliches Semicarbazon vom Schmelzp.: 224° scheidet sich bald in geringer Menge ab; in Lösung bleibt ein Semicarbazon vom Schmelzp.: 175°, welches nach einigen Tagen mit Wasser ausgefällt wird und — mit heisser, verdünnter Schwefelsäure zersetzt — das Santalon giebt. — Campher- und thujonartig riechendes Oel. Kp: 214—215°. Kp_{15}: 88—89°. D^{15}: 0,9906. α: — 62° (l = 100 mm). — Das Semicarbazon schmilzt bei 175° (M.).

Santalonoxim $C_{11}H_{17}ON = C_{11}H_{16}:NOH$. Schmelzp.: 74,5—75,5° (M., *Ar.* **238**, 373). — Giebt mit heisser, verdünnter Schwefelsäure kein Santalon, sondern ein nitrilartig riechendes Oel.

54a. Westindisches Sandelholzöl. (Stammpflanze: Amyris balsamifera L.). Enthält als Hauptbestandtheil Amyrol (s. u.) (v. Soden, *C.* **1900** I, 858); ferner Amyrolin (S. 416) (v. S., Rojahn, *C.* **1900** II, 1274); 30—40 % Sesquiterpene, darunter d-Cadinen (S. 402) und ein neues Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ von D^{15}: 0,902 (Deussen, *Ar.* **238**, 149; **240**, 290).

Amyrol $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}.OH$. *V.* Im westindischen Sandelholzöl als Hauptbestandtheil (v. Soden, *C.* **1900** I, 858; vgl. Heine & Co., D.R.P. 122097; *C.* **1901** II, 326). — *Darst.* Man verseift das Oel mit alkoholischer Kalilauge und fractionirt das gewaschene Verseifungsproduct im Vacuum; die auf diese Weise von niedriger siedenden Sesquiterpenen und anderen Substanzen befreite höchstsiedende Fraction bildet das Amyrol (v. S.). — Dicke, dem venetianischen Terpentin ähnliche Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch und bitterlichem Geschmack. Kp_{748}: 299—301°. Kp_{11}: 151—152°. D^{15}: 0,980—0,982. Löslich in 3—3½ Theilen 70 %igem Alkohol. α_D: ca. + 27°

(100 mm-Rohr). Lässt sich mit Phtalsäureanhydrid nicht esterificiren, sondern geht unter Wasserabspaltung in Sesquiterpen über. Lässt sich mit Essigsäureanhydrid nur theilweise (ca 65%) acetyliren, weil ebenfalls Sesquiterpenbildung eintritt.

Besteht sehr wahrscheinlich aus zwei einander sehr ähnlichen Sesquiterpenalkoholen, von denen der in grösserer Menge vorhandene sehr dickflüssige Alkohol die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$, D^{15}: 0,987, Kp: 299°, α: ca. + 36° zeigt (v. S., ROJAHN, *C.* **1900** II, 1274).

Amyrolin $C_{14}H_{12}O_3$. *V.* Im westindischen Sandelholzöl (0,1%) (v. SODEN, ROJAHN, *C.* **1900** II, 1274). — *Darst.* Man schüttelt die angesäuerten Verseifungslaugen des Oeles mit Aether aus und behandelt das erhaltene saure Oel mit $NaHCO_3$-Lösung, wobei das Amyrolin krystallinisch zurückbleibt (v. S., R.). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 117°. Löslich in Alkohol mit bläulicher, in alkoholischer Kalilauge mit gelbgrüner Fluorescenz.

Amyrolindibromid $C_{14}H_{12}O_3Br_2$. *B.* Durch Bromirung von Amyrolin in Eisessig (v. S., R., *C.* **1900** II, 1274). — Weisses, in Eisessig unlösliches Pulver. Schmelzpunkt: 157—159°.

55. *Sassafrasrindenöl (*S. 549—550*). *Darst.* Durch Destillation der Sassafrasrinde. Ausbeute: 7,4% (POWER, KLEBER, *C.* **1897** II, 42). — Oel von gelber bis gelbrother Farbe. D^{15}: 1,075. α_D: + 3° 16′ (l = 100 mm). Bestandtheile: 80% Safrol, 10% Pinen + Phellandren, 6,8% Rechtscampher, 0,5% Eugenol, 3% Cadinen (?).

Das im Hptw. Bd. III, S. 549 Z. 1 v. u. erwähnte Safren *ist ein Gemenge von viel Pinen mit wenig Phellandren* (P., K., *C.* **1897** II, 42).

55a. Sassafrasblätteröl. *Darst.* Durch Destillation der frischen Blätter mit Wasserdampf werden 0,028% Oel gewonnen (POWER, KLEBER, *C.* **1897** II, 42). — Hellgelbes Oel. D^{15}: 0,872. $[\alpha]_D$: + 6° 25′. Bestandtheile: Pinen, Myrcen (?), Phellandren, Citral, Linalool, Geraniol und die Essigester und Valeriansäureester dieser Terpenalkohole, Cadinen $C_{15}H_{24}$ (?), ein Paraffin C_nH_{2n+2}.

55b. Schinusöl. *Darst.* Aus den Beeren von Schinus molle L. (GILDEMEISTER, STEPHAN, *Ar.* **235**, 589). Ausbeute: 5,2%. — D: 0,850. $[\alpha]_D$ bei 17°: + 46° 4′. Enthält hauptsächlich Rechts-Phellandren, wenig Links-Phellandren und etwas Carvacrol.

55c. Sellerieöl. *Darst.* Aus den Samen von Apium graveolens L. (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 492). — Enthält Limonen. Aus den hochsiedenden Bestandtheilen ist ein terpenartiger Körper (wahrscheinlich $C_{15}H_{24}$), sehr geringe Mengen von Palmitinsäure und phenolartigen Stoffen, ferner das Lacton „Sedanolid" $C_{12}H_{18}O_2$ und die „Sedanonsäure" $C_{12}H_{18}O_3$ (erst bei der Verseifung entstehend) isolirt worden. Die riechenden Bestandtheile sind das Sedanolid und das Anhydrid der Sedanonsäure (C., S., *B.* **30**, 1423).

58. *Spiköl (*S. 550*). Prüfung auf Zusatz von Terpentinöl: SCHIMMEL & Co., *C.* **1898** II, 585.

58a. Sternanisöl. D^{15}: 0,980—990. Löslich in 3 Thln. 90%igem Alkohol (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1898**, S. 51).

58b. Theeöl. D^{15}: 0,8557. Schwach rechtsdrehend. Bestandtheile: Aceton, Salicylsäuremethylester (Spl. Bd. II, S. 886) (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1898**, S. 53).

60. *Thymianöl (*S. 550*). Bestandtheile: 30% Thymol (Spl. Bd. II, S. 463), 17% eines Kohlenwasserstoffes (Kp: 156—158°), 15% Menthen (Spl. Bd. II, S. 10), 21% Cymol (Spl. Bd. II, S. 20), 5% Linalool (S. 346), 8% Borneol (S. 337) und etwas Carvacrol (Spl. Bd. II, S. 458) (LABBÉ, *Bl.* [3] **19**, 1009). Phenolgehalt: JEANCARD, SATIE, *Bl.* [3] **25**, 893.

60a. Verbenaöl. Das Oel aus Lippia citriodora enthält nach BARBIER (*Bl.* [3] **21**, 635) einen mit dem Citral isomeren Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, das Lippial (vgl. S. 380).

Verbenaöl (bezogen aus Grasse) zeigte D^{17}: 0,903, α_D: — 12° 30′ (KERSCHBAUM, *B.* **33**, 886). Bestandtheile: 26% Citral (bestehend aus 17—20% Citral b und ca. 80% Citral a, vgl. S. 378).

Verbenaöl aus spanischen Pflanzen zeigt D^{17}: 0,926, α_D: + 2° 45′ (K., *B.* **33**, 887) Bestandtheile: 13% Citral (bestehend aus 16—20% Citral b und ca. 80% Citral a), 86% Terpene und Alkohole, 1% Verbenon (s. u.).

Verbenon $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{14}O$. *V.* Im Verbenaöl aus spanischen Pflanzen (KERSCHBAUM, *B.* **33**, 887). — *Darst.* Durch die Natriumsulfit-Natriumcarbonatmethode wird das Verbenon isolirt und von dem gleichzeitig ausgeschiedenen Citral (S. 377) durch Schütteln mit alkalischer Cyanessigsäurelösung befreit (K.). — Pfefferminz- und campherähnlich riechendes Oel. Kp_{16}: 103—104°. D^{17}: 0,974. n_D: 1,49951. α_D: + 66°. Unlöslich in Wasser. $KMnO_4$-Lösung wird sofort entfärbt, eine Brom-Eisessiglösung nicht. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht die Ketonsäure $C_9H_{14}O_3$ (s. u.).

Verbenonsemicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3$ oder $C_{11}H_{17}ON_3$. Blättchen. Schmelzp.: 208° bis 209°. Leichter löslich in Alkohol als das ähnliche Citralsemicarbazon (S. 379) (K., *B.* **33**, 889).

Ketonsäure $C_9H_{14}O_3$. *B.* Bei der Oxydation von Verbenon (s. o.) mit $KMnO_4$ (K., *B.* **33**, 890). — Prismen. Schmelzp.: 127—128°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, schwer in Benzol. Giebt bei Einwirkung von alkalischer Bromlösung Norpinsäure (Spl. Bd. I, S. 338). — Das Semicarbazon schmilzt bei 212°.

60b. Vetiveröl. D^{15}: 1,0115. D^{20}: 1,0091. α_D: + 38° 10′ bis + 38° 40′. Säurezahl: 32,48. Verseifungszahl: 40,40. Esterzahl: 11,92 (THEULIER, *Bl.* [3] **25**, 454). Enthält reichliche Mengen einer öligen Säure.

60c. Wartaraöl. *V.* In den Wartarafrüchten (Stammpflanzen höchst wahrscheinlich: Xanthoxylum alatum und acanthopodium). Oelgehalt: ca. 2% (SCHIMMEL & Co., *C.* **1900** I, 907). — Riecht nach Coriander. D: 0,8714. Verseifungszahl: 27. Kp_{14}: 65—130°. Enthält Dipenten (S. 394), d-Linalool (S. 342), ferner Zimmtsäuremethylester (Spl. Bd. II, S. 815) (SCH. & Co, *C.* **1901** I, 1008).

60d. Wermuthöl. D^{15}: 0,932. Bestandtheile: Thujon (S. 385), Phellandren (S. 395), Thujylalkohol (24,2%) (S. 350), Cadinen (S. 402), Essigsäure, Valeriansäure, Palmitinsäure (Spl. Bd. I, S. 159) (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1897**, S. 51).

62. *Ylang-Ylangöl (*S. 550*). Bestandtheile: Isoeugenol (Spl. Bd. II, S. 589), Salicylsäure (mit CH_3OH und Benzylalkohol verestert) (SCHIMMEL & Co., *C.* **1901** II, 1007; vgl. v. SODEN, ROJAHN, *B.* **34**, 2809), p-Kresol (wahrscheinlich als Essigsäureester) (DARZENS, *Bl.* [3] **27**, 83).

63. *Zimmtöl (*S. 550*). Ueber Bestandtheile des Vorlaufes des Ceylonzimmtöles vgl.: WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **66**, 47. Ceylonzimmtöl enthält Heptanon(2) (Spl. Bd. I, S. 510), Furfurol, Pinen (S. 391), Cymol (Spl. Bd. II, S. 20), Benzaldehyd, Nonylaldehyd, Hydrozimmtaldehyd (?), Cuminaldehyd (S. 43), Linalool (S. 346), Linalylisobutyrat (?), Caryophyllen (S. 402) (SCHIMMEL & Co., *C.* **1902** I, 1059).

C. *Kautschuk und Guttapercha (*S. 550—552*).

I. *Kautschuk (*S. 550—551*). Litteratur: HENRIQUES, Der Kautschuk und seine Quellen (Dresden 1899). — Kautschuk enthält ca. 93,5% eines in CS_2 und Chloroform löslichen colloidalen Kohlenwasserstoffs $(C_{10}H_{16})_x$ (wahrscheinlich ein olefinisches Polyterpen) und ca. 6,5% eines unlöslichen Körpers der Zusammensetzung $C_{30}H_{64}O_{10}$ (WEBER, *B.* **33**, 779). — Liefert bei der Destillation unter 0,25 mm Druck nur wenig Isopren (Spl. Bd. I, S. 26) und Dipenten (S. 394); als Hauptproduct geht ein von 180—300° siedendes Gemisch über (E. FISCHER, HARRIES, *B.* **35**, 2162). — Verhalten gegen Halogene und Halogenwasserstoffsäuren: W., *B.* **33**, 785. Durch 12-stdg. Einwirkung von Jod auf in CS_2 gelösten Kautschuk entsteht eine eigelbe Substanz von der Zusammensetzung $C_{20}H_{32}J_6$, durch Einwirkung von feuchtem Chlorwasserstoffgas in Chloroform wird ein Pulver von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}Cl_2$ erhalten, das bei 40° HCl entwickelt. Das *Bromid $(C_{10}H_{16}Br_4)_x$ (*S. 551, Z. 17 v. o.*) reagirt leicht mit Phenolen unter Bildung von Tetraphenoxypolypren $C_{34}H_{36}O_4 = C_{10}H_{16}(O.C_6H_5)_4$ und anderen amorphen Producten, aus denen durch hydrolysirende Agentien eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{30}H_{36}O_{12}$ entsteht (W., *B.* **33**, 786). — Durch Einwirkung von salpetriger Säure in Ligroïn entsteht ein goldgelbes, blättriges Product, welches bei 95—100° zusammensintert, sich bei ca. 135° unter Schäumen zersetzt, in Essigester leicht löslich ist und durch Aether daraus körnig gefällt wird; dasselbe löst sich in Alkalien leicht und wird durch Säuren wieder unverändert abgeschieden (H., *B.* **34**, 2991). Stickstoffdioxyd, in eine 1%ige Lösung von

Kautschuk in Benzol geleitet, erzeugt eine Verbindung $(C_{10}H_{16}O_4N_2)_x$ (s. u.) (W., *B.* **35**, 1947). Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Kautschuk: W., *B.* **35**, 1948. Beim Eintragen von Kautschuk in conc. Salpetersäure entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{12}O_6N_2$ (s. u.) (DITMAR, *B.* **35**, 1401).

Analyse verschiedener Kautschuksorten: W., *B.* **33**, 783. Werthbestimmung von Rohkautschuken und Kautschukwaaren: H., *C.* **1897** I, 623.

Verbindung $(C_{10}H_{16}O_4N_2)_x$. *B.* Beim Einleiten von Stickstoffdioxyd in eine 1%ige benzolische Para-Kautschuk-Lösung (WEBER, *B.* **35**, 1949). — Blassgelbes, amorphes Pulver. Erweicht bei 112° unter Dunkelfärbung und verpufft alsdann. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Essigester, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und CS_2. Leicht löslich in Alkalien, durch Säuren fällbar. — $Na.C_{10}H_{15}O_4N_2$. — $Ag.C_{10}H_{15}O_4N_2$.

Verbindung $C_{10}H_{12}O_6N_2$. *B.* Beim Eintragen von 14 g fein geschnittenem Kautschuk in 20 ccm conc. Salpetersäure unter Ansteigen der Temperatur auf 96° und lebhafter, theilweise von Flammenerscheinung begleiteter Reaction. Das gelbbraune Filtrat wird mit Wasser verdünnt, der körnige, gelbrothe Niederschlag in Essigester gelöst und mit Aether gefällt (DITMAR, *B.* **35**, 1401). — Gelb, amorph. Sintert bei 142—143° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Verpufft über freier Flamme. Leicht löslich in Essigester, Benzaldehyd und Nitrobenzol, unlöslich in Wasser, Chloroform, Petroleumäther, Alkohol, Aether und Benzol. In (1 Mol.-Gew.) Alkali mit blutrother Farbe löslich.

2. *Guttapercha (*S. 551—552*). Litteratur: E. OBACH, Die Guttapercha (Dresden 1899). — Einwirkung von Stickstoffdioxyd: WEBER, *B.* **35**, 1950.

3. *Balata (*S. 552*). Einwirkung von Stickstoffdioxyd: WEBER, *B.* **35**, 1950.

D. *Harze und Balsame (*S. 552—565*).

Litteratur: **A. TSCHIRCH, Die Harze und die Harzbehälter (Leipzig 1900).**

S. 553, Z. 2 v. o. statt: „828“ lies: „328“.

Zur *quantitativen Untersuchung* von Harzen und Balsamen vgl.: DIETERICH, *C.* **1898** I, 1205.

Vor I. Aloë-Harze. (*Frühere Angaben vgl. unter Aloïn im Hptw. Bd. III, S. 616—618*). Zur pharmakologischen Wirkung von Abführmitteln aus der Gruppe der Aloëderivate vgl.: ESSLEMONT, *A. Pth.* **43**, 274. Das Harz der Barbados-Aloë besteht aus dem Zimmtsäureester, dasjenige der Cap-Aloë aus dem p-Cumarsäureester (vgl. Spl. Bd. II, S. 952) des Aloresinotannols (s. u.) (TSCHIRCH, PEDERSEN, *Ar.* **236**, 200).

Aloresinotannol $C_{22}H_{26}O_6 = C_{22}H_{24}O_4(OH)_2$. *B.* Durch Verseifen des Harzes der Barbados-Aloë oder der Cap-Aloë (TSCH., P., *Ar.* **236**, 201). — Bräunliches, schwach aromatisch riechendes Pulver. Leicht löslich in Kalilauge, Ammoniak und Alkohol, sehr wenig in Aether, Chloroform und Benzol.

Benzoësäureester des Aloresinotannols $C_{36}H_{34}O_8 = C_{22}H_{24}O_4(O.CO.C_6H_5)_2$. Schwarzbraunes Pulver. Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Aether und Alkohol (TSCH., P., *Ar.* **236**, 203).

Zimmtsäureester des Aloresitannols. *V.* In der Barbadosaloë (12½%) (TSCH., P., *Ar.* **236**, 200). — *Darst.* Durch Digeriren der Barbadosaloë mit Alkohol, wobei das meiste Barbaloïn (S. 452) krystallinisch zurückbleibt, und wiederholtes Ausfällen der alkoholischen Harzlösung mit schwach siedendem Wasser (TSCH., P.). — Hellbraunes Pulver. Löslich in Alkalien, Ammoniak und Kaliumcarbonatlösung, unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform.

Natalaloëharz. Bestandtheile: Nataloïn (S. 454), Nataloïnroth, Natalaloëharz (= Nataloresinotannol-p-Cumarsäureester, s. u.) (TSCHIRCH, KLAVENESS, *Ar.* **239**, 231).

Nataloresinotannol $C_{22}H_{22}O_8 = C_{22}H_{18}O_4(OH)_4$. *B.* Durch Verseifung seines p-Cumarsäureesters (in der Natalaloë vorkommend, s. u.) (TSCH, KL., *Ar.* **239**, 239). — Braunes Pulver. Giebt, mit NO_3H oxydirt, CO_2, Oxalsäure und Pikrinsäure. In der Kalischmelze entstehen CO_2, Fettsäuren und Phloroglucin.

Tetrabenzoylderivat des Nataloresinotannols $C_{50}H_{38}O_{12} = C_{22}H_{18}(C_6H_5.CO)_4O_8$. Hellbraunes Pulver (TSCH., KL., *Ar.* **239**, 240).

Nataloresinotannol-p-Cumarsäureester $C_{31}H_{28}O_{10} = C_6H_4(OH).CH:CH.CO_2.C_{22}H_{21}O_7$. *V.* Im Harz der Natalaloë. — *Darst.* Das von Nataloïn (S. 454) befreite

Harz wird mit saurem Wasser wiederholt behandelt (Entfernung von Nataloïnroth) (Tsch., Kl., *Ar.* **239**, 238). — Hellbraunes Pulver. Unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und Wasser. Durch Verseifung entsteht p-Cumarsäure und Nataloresinotannol (S. 418).

Ugandaaloë. Bestandtheile: Aetherisches Oel (sehr wenig), Ugandaaloïn ca. 6 % (identisch mit Barbaloïn, s. S. 452), Ugandaaloëharz (= Ugandaaloresinotannol-p-Cumarsäureester (s. u.) und Emodin (Tschirch, Klaveness, *Ar.* **239**, 241).

Ugandaaloresinotannol-p-Cumarsäureester (Reinharz der Ugandaaloë) $C_{31}H_{28}O_{10}$ $= C_6H_4(OH)CH:CH.CO_2.C_{22}H_{21}O_7$. *Darst.* Analog Natalaloresinotannol-p-Cumarsäureester (s. o.) (Tsch., Kl., *Ar.* **239**, 247). — Bei der Verseifung entsteht p-Cumarsäure.

4. *Asa foetida (*S. 553*). Zusammensetzung: Ferulasäureester des Asaresinotannols (s. u.) (in Aether löslich) 61,4 %, Asaresinotannol 0.6 %, Gummi 25,1 %, ätherisches Oel 6,7 %, Vanillin 0,06 %, freie Ferulasäure 1,28 % und Wasser 2,36 %. Enthält kein Umbelliferon (Tschirch, Polašek, *Ar.* **235**, 125).

Asaresinotannol $C_{24}H_{34}O_5 = C_{24}H_{33}O_4.OH$. *B.* Durch Verseifung seines in der Asa foetida vorkommenden Ferulasäureesters (Tsch., P., *Ar.* **235**, 127). — Braungelbes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Essigsäure, schwer in Aether, Benzol und Ammoniak, unlöslich in Petroleumäther. Giebt mit HNO_3 Pikrinsäure und lässt sich acetyliren sowie benzoyliren.

7. *Canadabalsam (*S. 554*). Bestandtheile: Canadinsäure (s. u.) 13 %, Canadolsäure (s. u.) 0,3 %, α- und β-Canadinolsäure (s. u.) 50 %, ätherisches Oel 24 %, Canadoresen (s. u.) 12 % und Bernsteinsäure (Spuren) (Tschirch, Brüning, *Ar.* **238**, 503). — Säurezahl 82—86, kalte Verseifungszahl 94, heisse Verseifungszahl ca. 197.

Canadoresen $C_{21}H_{40}O$ (?). Indifferentes Harz des Canadabalsams (Tschirch, Brüning, *Ar.* **238**, 500). — Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Aether, ziemlich löslich in Benzol, Chloroform und CS_2.

Canadinsäure $C_{19}H_{34}O_2$ (?). *V.* Im Canadabalsam (Tschirch, Brüning, *Ar.* **238**, 492). — *Darst.* Der Balsam wird mit 10 %iger Ammoniumcarbonatlösung ausgeschüttelt (Tsch., Br.). — Amorph. Schmelzp.: 135—136°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Säurezahl 192. Giebt Cholesterinreactionen.

α-Canadinolsäure $C_{19}H_{30}O_2$ (?). *V.* Im Canadabalsam als Hauptbestandtheil (Tsch., Br., *Ar.* **238**, 499). — Amorph. Schmelzp.: ca. 95°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Säurezahl 200. Giebt Cholesterinreactionen. Wird durch alkoholische Bleiacetatlösung gefällt.

β-Canadinolsäure $C_{19}H_{30}O_2$ (?). *V.* Im Canadabalsam als Hauptbestandtheil (Tsch., Br., *Ar.* **238**, 499). — Wird durch alkoholische Bleiacetatlösung nicht gefällt (Unterschied von der α-Säure, s. o.).

Canadolsäure $C_{19}H_{28}O_2$ (?). *V.* Im Canadabalsam (0,3 %) (Tsch., Br., *Ar.* **238**, 495). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 143—145°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Säurezahl 192, kalte Verseifungszahl 248, heisse Verseifungszahl 328. Giebt Cholesterinreactionen. — Bleisalz. Löslich in Alkohol.

8. *Copaïvabalsam (*S. 554*). Zur Untersuchung vgl.: Dieterich, *P. C. H.* **40**, 311. Ueber die Zusammensetzung verschiedener Sorten siehe: Keto, *Ar.* **239**, 578.

β-Metacopaïvasäure $C_{11}H_{16}O_2$ oder $C_{16}H_{24}O_3$ (die im Hptw. Bd. III, S. 554, Z. 25 v. u. erwähnte Säure wird jetzt α-Metacopaïvasäure genannt). *V.* Im Bodensatz von Maracaïbo-Copaïvabalsam (Tschirch, Keto, *Ar.* **239**, 555). — Farblose Prismen aus Alkohol. Sintert bei 85°, schmilzt bei 89—90°, erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse. Färbt sich bei längerem Erhitzen auf 100° gelb. Leicht löslich in den heissen, ziemlich schwer in den kalten organischen Lösungsmitteln, schwer selbst in warmem Petroleumäther, löslich in K_2CO_3- und Na_2CO_3-Lösung, fast unlöslich in Ammoncarbonatlösung und Alkalibicarbonatlösungen. Färbt sich bei der Liebermann'schen Cholesterinreaction (Hptw. Bd. II, S. 1072) violett, dann blau, schliesslich grün. Bei der Salkowski-Hesse'schen Cholesterinreaction (Hptw. Bd. II, S. 1072) bleibt das Chloroform farblos, die Schwefelsäure färbt sich gelb, ohne zu fluoresciren.

Paracopaïvasäure $C_{20}H_{32}O_3$. *V.* Im Paracopaïvabalsam zu 1½—2 % (Tsch., K., *A.* **239**, 557). — Farblose Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Sintert bei 142°, schmilzt bei 147—148°. Färbt sich bei längerem Erhitzen auf 100° gelb. Ziemlich löslich in heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Benzol, Toluol und Eisessig, fast unlöslich in Petroleumäther und Alkalibicarbonatlösungen, leicht löslich in heissen Alkalicarbonatlösungen, auch in Ammoncarbonat. Riecht beim Erhitzen auf

dem Platinblech nach Weihrauch. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure orangeroth, mit conc. Salpetersäure orange, mit überschüssigem Brom gelb, nicht grün, bei der LIEBERMANN'schen Cholesterinreaction (Hptw. Bd. II, S. 1072) orange, später schmutziggrau; bei der SALKOWSKI-HESSE'schen Cholesterinreaction (Hptw. Bd. II, S. 1072) bleibt das Chloroform farblos, die Schwefelsäure färbt sich gelb, ohne zu fluoresciren.

Homoparacopaïvasäure $C_{18}H_{28}O_3$ (?). *V.* Im Paracopaïvabalsam (TSCH., K., *Ar.* **239**, 559). — Farblose, zu Drusen vereinigte Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Sintert bei 109°, schmilzt bei 111—112°. Ziemlich löslich in den heissen organischen Lösungsmitteln, in K_2CO_3- und Na_2CO_3-Lösung, schwer löslich in Petroleumäther und Eisessig, fast unlöslich in Ammoncarbonat- und Alkalibicarbonat-Lösung. Riecht beim Erhitzen auf dem Platinblech wie Weihrauch. Verhält sich bei der LIEBERMANN'schen und der SALKOWSKI-HESSE'schen Cholesterinreaction wie die Paracopaïvasäure (s. o.).

Illurinsäure $C_{20}H_{28}O_3$. *V.* Im Maracaïbo-Copaïvabalsam zu 1—1½% (TSCHIRCH, KETO, *Ar.* **239**, 554). Im afrikanischen Copaïvabalsam (Illurinbalsam) zu 2—3% (TSCH., K., *Ar.* **239**, 561). — Farblose, hexagonale (HUGI, *Ar.* **239**, 565), dimorphe Krystalle (hexagonale Tafeln aus conc. alkoholischer Lösung, Pyramiden aus verdünnter alkoholischer Lösung oder aus Petroleumäther). Schmelzp.: 128—129°. Schwer löslich in Eisessig und Petroleumäther, leicht bei Siedehitze in den übrigen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{18}$: — 54,89° (2,2054 g in 40,0984 g Alkohol). Reagirt in alkoholischer Lösung schwach sauer. Verbrennt auf dem Platinblech mit einem an Weihrauch erinnernden Geruch. Bei der LIEBERMANN'schen Cholesterinreaction (Hptw. Bd. II, S. 1072) tritt Farbenwechsel von Orange, Roth und Purpurblau in beständiges Grün ein. Geht beim Einleiten von HCl-Gas in die alkoholische Lösung in eine isomere Säure (s. u.) über; reducirt in alkoholisch-alkalischer Lösung Silbersalze. Die Jodzahl und das Bromadditionsvermögen lässt auf zwei Aethylenbindungen im Molekül schliessen. — $Na.C_{20}H_{27}O_3 + (6H_2O?)$. Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser unter Zersetzung, leicht in alkalihaltigem Wasser. — $Ba(C_{20}H_{27}O_3)_2 + (4H_2O?)$. Charakteristische, äusserst dünne, verzweigte Nadeln. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther, leicht in Chloroform. — $Pb(C_{20}H_{27}O_3)_2$. Nädelchen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther, leicht in Chloroform. — $Ag.C_{20}H_{27}O_3$. Weisser, amorpher Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether und NH_3. Schwärzt sich beim Trocknen.

Isomere Säure $C_{20}H_{28}O_3$. *B.* Durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine heisse, absolut-alkoholische Lösung von Illurinsäure (s. o.) (TSCH., K., *Ar.* **239**, 573). — Nadeln oder Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 108—109°. Schwer löslich in Eisessig, leicht in allen übrigen organischen Lösungsmitteln.

9. *Copal (*S. 554—555*).

*Kauriecopal (*S. 554, 555*). Für „Kauri-Busch-Copal" fanden TSCHIRCH und NIEDERSTADT (*Ar.* **239**, 147): Säurezahl 104—112, Jodzahl 45; Schmelzp.: 110—125°. Klar löslich in Alkohol, Aether, Essigäther und warmer 80%iger Chloralhydratlösung, zum Theil löslich in Petroleumäther und Chloroform. — Bestandtheile: Kaurinsäure (s. u.) 1,5%, α- und β-Kaurolsäure (s. u.) 50%, Kaurinolsäure (S. 421) und Kauronolsäure (S. 421) 20%, ätherisches Oel 12½%, Kauroresen (s. u.) 12%, Bitterstoff 0,5—1% (TSCH. N., *Ar.* **239**, 166).

Kauroresen. *V.* Im Kauri-Busch-Copal (TSCHIRCH, NIEDERSTADT, *Ar.* **239**, 164). — Hellgelbes Harz. Schmelzp.: 63—65°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln und 80%iger heisser Chloralhydratlösung, theilweise löslich in Petroleumäther. — Indifferent gegen KOH.

Kaurinsäure $C_{10}H_{16}O_2$. *V.* Im Kauri-Busch-Copal. — *Darst.* Durch Ausschütteln der ätherischen Copallösung mit 1%iger Ammoncarbonatlösung (TSCHIRCH, NIEDERSTADT, *Ar.* **239**, 151). — Mikroskopische, wetzsteinförmige Krystalle (aus Alkohol und CH_3OH). Schmelzp.: 192°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in Petroleumäther. $[\alpha]_D$: + 51,66° (in 2%iger alkoholischer Lösung). — $K.C_{10}H_{15}O_2$. Nadeln. — $Pb(C_{10}H_{15}O_2)_2$. Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Alkohol, Aether und Wasser.

α-Kaurolsäure $C_{12}H_{20}O_2$. *V.* Im Kauri-Busch-Copal. — *Darst.* Durch Ausschütteln ätherischer, mit Ammoncarbonatlösung erschöpfter Copallösung mit 1%iger Sodalösung. Trennung von der β-Kaurolsäure (s. u.) durch alkoholisches Bleiacetat (das Bleisalz der α-Säure ist unlöslich in Alkohol) (TSCH., N., *Ar.* **239**, 156). — Weisses, amorphes Pulver. Schmelzp.: 81—83°. Optisch inactiv. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln, theilweise löslich in Petroleumäther.

β-Kaurolsäure $C_{12}H_{20}O_2$. *V.* Im Kauri-Busch-Copal (TSCH., N., *Ar.* **239**, 156). — Amorph. Schmelzp.: 85—87°. Optisch inactiv. Das Bleisalz ist in Alkohol löslich (Trennung von α-Säure, s. o.).

Kaurinolsäure $C_{17}H_{34}O_2$. *Darst.* Die von Kaurinsäure (S. 420) und den Kaurolsäuren (S. 420) befreite ätherische Lösung des Kauri-Busch-Copals wird mit 1%iger Kalilauge ausgeschüttelt. Trennung von der Kauronolsäure (s. u.) durch Behandeln mit alkoholischem Bleiacetat (das Bleisalz der Kaurinolsäure ist unlöslich in Alkohol) (Tsch., N., *Ar.* **239**, 161). — Amorph. Schmelzp.: 128—130°. Inactiv. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, zum Theil löslich in Petroleumäther.

Kauronolsäure $C_{12}H_{24}O_2$. *Darst.* Siehe oben Kaurinolsäure (Tsch., N., *Ar.* **239**, 161). — Amorph. Schmelzp.: 86—89°. Inactiv. Das Bleisalz ist in Alkohol löslich.

Manilacopal. Harz von Dammara orientalis. Schmilzt getrocknet bei 115°. Löslich in Alkohol und in wenig Aether, zum Theil in Essigäther, Chloroform, Benzol und Eisessig, sehr wenig löslich in CCl_4 und Petroleumäther. Säurezahl direct bestimmt: 134, indirect bestimmt: 173, Verseifungszahl: ca. 190, Jodzahl: 55 (Tschirch, Koch, *Ar.* **240**, 202). — Bestandtheile: Mancopalin- und Mancopalen-Säure (s. u.) (zusammen 4%), α- und β-Mancopalolsäure (s. u.) (75%), Mancopalresen (s. u.) (12%), ätherisches Oel (6%). Bei der trockenen Destillation des Copals (160—250°) entstehen Ameisen-, Essig- und Bernstein-Säure.

Mancopalresen $C_{20}H_{32}O$. *V.* Im Manilacopal (12%) (Tschirch, Koch, *Ar.* **240**, 218). — Weisses, gegen KOH indifferentes Harz. Schmelzp.: 80—85°. Löslich in Alkohol, Aether, Aceton und 80%iger Chloralhydratlösung, schwer löslich in Petroleumäther.

Mancopalensäure $C_8H_{14}O_2$. *Darst.* Durch Ausschütteln des Copals mit 1%iger Ammoncarbonatlösung (Tschirch, Koch, *Ar.* **240**, 211). — Weisses, amorphes Pulver. Schmelzp.: 100—103°. Löslich in Aether und Alkohol. Inactiv. Säurezahl 392—395, Jodzahl 91.

Mancopalinsäure $C_8H_{12}O_2$. *Darst.* Durch Ausschütteln des Copals mit 1%iger Ammoncarbonatlösung (Tsch., K., *Ar.* **240**, 209). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 175°. Löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Petroleumäther. $[\alpha]_D$: +56°. Säurezahl 397,6, Jodzahl 90,5. — Salze: $K.C_8H_{11}O_2$. Nadeln. — $Ag.C_8H_{11}O_2$. Weisser Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

α-Mancopalolsäure $C_{10}H_{18}O_2$. *Darst.* Durch Ausschütteln des Copals mit 1%iger Sodalösung (Tsch., K., *Ar.* **240**, 213). — Amorph. Schmelzp.: 85—90°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln, theilweise löslich in Petroleumäther. Inactiv. Säurezahl 325—330, Jodzahl 74,5. — Bleisalz. Unlöslich in Alkohol (Trennung von β-Säure, s. u.).

β-Mancopalolsäure $C_{10}H_{18}O_2$. *Darst.* Durch Ausschütteln des Copals mit 1%iger Sodalösung (Tsch., K., *Ar.* **240**, 214). — Amorph. Schmelzp.: 83—88°. Sonstige Eigenschaften wie bei der α-Säure (s. o.). — Bleisalz. Löslich in Alkohol (Trennung von α Säure).

9a. Harz aus Dacryodes Herandra. Bestandtheile: l-Pinen (S. 391) (64%), l-Sylvestren (S. 396) (17%), ein Alkohol $C_{25}H_{44}O$ (Spl. Bd. II, S. 651, Nr. 13) u. A. (More, *Soc.* **75**, 719).

10. *Dammarharz (*S. 555*). Bestandtheile (Glimmann, *C.* **1897** I, 166):

α-Dammarresen $C_{11}H_{17}O$ (?). Schmelzp.: 65°. Indifferent.

β-Dammarresen. Schmelzp.: 200°. Löslich in Chloroform.

Dammarolsäure $C_{56}H_{80}O_8$. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, CS_2 und Benzol, schwer in Ligroïn.

13. *Elemiharz (*S. 556—557*). *Ueber Elemisäure s. auch Hptw. Bd. II, S. 1878.*

Brasilianisches Protiumelemi (Almessegaelemi). Enthält (auf mit Aether gereinigtes Harz berechnet): 30% Amyrin (α + β) (vgl. S. 422), 25% amorphe Harzsäure, 37½% Resen, wenig ätherisches Oel (Tschirch, Cremer, *Ar.* **240**, 322). Säurezahl 31—34, Verseifungszahl (heiss) 59. Löslichkeit wie beim Manilaelemiharz (vgl. S. 422).

Kamerunelemiharz. Enthält: 8—10% Afelemisäure (s. u.), 20—25% Amyrin (α + β) (vgl. S. 422), 15—20% ätherisches Oel, 40—45% Afeleresen (s. u.) (Tschirch, Cremer, *Ar.* **240**, 320).

Afeleresen $C_{30}H_{50}O_2$. Weisses Pulver. Schmelzp.: 70—73°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (Tschirch, Cremer, *Ar.* **240**, 320).

Afelemisäure $C_{44}H_{90}O_4$. *Darst.* Durch Ausschütteln der ätherischen Kamerunelemiharz-Lösung mit 1%iger Kalilauge (Tschirch, Cremer, *Ar.* **240**, 318). — Weiss. Amorph. Schmelzp.: 97—98°. Löslich in Alkohol, Aether, Petroleumäther, Chloroform und Benzol. Säurezahl 81—90, Verseifungszahl 100—104.

Weiches Manilaelemiharz (von Canarium commune L.). Enthält: 13—16% α- und β-Manelemisäure (s. u.), 20—25% Amyrin (α + β) (vgl. unten), 1% Bryoidin (s. u.), 1—2% Bitterstoff, 30—35% Maneleresen (s. u.), 20—25% ätherisches Oel (Tschirch, Cremer, *Ar.* **240**, 312). — Fast weiss. Consistenz terpentinartig. Löslich in Aether, Chloroform, CS_2, Benzol und warmem Alkohol, theilweise löslich in kaltem Alkohol, Petroleumäther, CCl_4 und 80%iger Chloralhydratlösung. Säurezahl 20—22, Verseifungszahl 29½—33½.

Maneleresen $C_{15}H_{30}O$. *V.* Im Manilaelemiharz (Tschirch, Cremer, *Ar.* **240**, 311). — Weisses, amorphes Pulver. Schmelzp.: 63—65°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Petroleumäther.

Bryoidin $C_{21}H_{42}O_3$. *V.* Im Manilaelemiharz (Tsch., C., *Ar.* **240**, 308). — *Darst.* Durch Digeriren des Harzes mit 22½%igem warmen Alkohol. — Prismen. Schmelzp.: 135,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Inactiv.

α-Manelemisäure $C_{37}H_{56}O_4$. *Darst.* Durch Ausschütteln der ätherischen Manilaelemiharz-Lösung mit 1%iger Kalilauge und Umkrystallisiren der Rohsäuren aus heissem Alkohol (Tschirch, Cremer, *Ar.* **240**, 299). — Krystalle. Schmelzp.: 215°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Aether, warmem Alkohol und Essigäther. $[\alpha]_D$: —14°50′ in 5%iger Aetheralkohollösung. Säurezahl 102—106, scheinbare Verseifungszahl 190—204. Wird von HNO_3 zu Pikrinsäure und der Verbindung $C_{35}H_{54}O_{20}$ (s. u.) oxydirt. — $K.C_{37}H_{55}O_4$. Nadeln. Zersetzt sich mit Wasser. — $Ag.C_{37}H_{55}O_4$. Weisser Niederschlag. Löslich in Aether und heissem Alkohol.

Acetylderivat $C_{37}H_{55}O_4(C_2H_3O)$. Weisse Blättchen. Schmelzp.: 205° (Tsch., C., *Ar.* **240**, 301).

Benzoylderivat $C_{37}H_{55}O_4(CO.C_6H_5)$. Nadeln. Schmelzp.: 210° (Tsch., C., *Ar.* **240**, 301).

Verbindung $C_{35}H_{54}O_{20}$. *B.* Durch Oxydation von α-Manelemisäure (s. o.) mit HNO_3 (Tsch., C., *Ar.* **240**, 302). — Gelb.

β-Manelemisäure $C_{44}H_{80}O_4$. *Darst.* Aus der Mutterlauge der α-Säure (s. o.) durch Ausfällen mit salzsaurem Wasser (Tsch., C., *Ar.* **240**, 304). — Amorph. Schmelzp.: 75° bis 76°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform und Benzol, löslich in kaltem Alkohol und Petroleumäther. Inactiv. Säurezahl 90—95, Verseifungszahl 112—118.

Yucatanelemiharz (Stammpflanze: Amyris elemifera Rayle). Enthält: 10—15% Amyrin (α + β) (vgl. unten), 60—70% Yuceleresen (s. u.), 8—10% ätherisches Oel, etwas Bitterstoff. Enthält keine Harzsäuren (Tschirch, Cremer, *Ar.* **240**, 317).

Yuceleresen $C_{29}H_{44}O$. Weisse, amorphe Masse. Schmelzp.: 75—77°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln (Tschirch, Cremer, *Ar.* **240**, 316).

***Amyrin** $C_{30}H_{50}O$ (*S. 556*). Gemische von α- und β-Amyrin finden sich in Manila-, Kamerun- und Yucatan-Elemiharz (Tschirch, Cremer, *Ar.* **240**, 305, 315, 319, 322).

15a. Harz aus Fabiana imbricata.

Fabianaresen $C_{18}H_{30}O_2$ bezw. $C_{54}H_{90}O_6$. Das in der Fabiana imbricata enthaltene Harz. — *Darst.* Durch Extraction der Blätter mit Chloroform (Kunz-Krause, *Ar.* **237**, 14). — Schneeweisses, körniges, aus Mikroprismen bestehendes Pulver (aus siedendem Alkohol). Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in Form feiner, farbloser, verfilzter Nadeln. Schmelzp.: gegen 280°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, Phenol, Chloroform und Aether, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. Conc., kalte Schwefelsäure färbt sich und den Körper gelb, beim Erwärmen intensiv ziegelroth; beim Verdünnen dieser rothen Lösung mit Wasser scheidet sich ein farbloser, amorpher Niederschlag aus. Fügt man zur Lösung des Fabianaresens in Chloroform conc. Schwefelsäure hinzu, so geht das Reactionsproduct mit prächtig hochrother Farbe in das Chloroform über. Die Lösung in Phenol färbt sich beim Erhitzen auf Zusatz von $ZnCl_2$ gelbbraun, auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure schön rosenroth; letztere Farbe geht bald in purpurroth über. Wird durch HJ zu Desoxyhydrofabianaresen (S. 423) reducirt.

Acetylfabianaresen $C_{18}H_{29}(CH_3.CO)O_2$ bezw. $C_{54}H_{87}(CH_3.CO)_3O_6$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 2 g Fabianaresen (s. o.) mit 2 g wasserfreiem Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid im Rohre auf 120° (K.-K., *Ar.* **237**, 22). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 234°. Unlöslich in Wasser und Eisessig, leicht löslich in heissem, absolutem Alkohol.

Benzoylfabianaresen $C_{18}H_{29}(C_6H_5.CO)O_2$ bezw. $C_{54}H_{87}(C_6H_5.CO)_3O_6$. *B.* Durch Erhitzen von Fabianaresen (s. o.) mit Benzoësäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 725) auf 150° bis 160° (K.-K., *Ar.* **237**, 23). — Nadeln. Sublimirbar. Schmelzp.: 61°. Unlöslich in

Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform. Löst sich in warmer, conc. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

Bromderivat des Fabianaresens $C_{18}H_{28}O_2Br_2$. *B.* Durch Versetzen der ätherischen bezw. alkoholischen Lösung des Fabianaresens (S. 422) mit Brom (KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **237**, 17). — Farblose Prismen aus Alkohol.

Desoxyhydrofabianaresen $C_{54}H_{98}O_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen des Fabianaresens (S. 422) mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 250° (KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **237**, 25). — Weisse, wachsweiche, neutral reagirende Masse. Löslich in Aether und heissem Alkohol, unlöslich in Wasser.

17. *Guajakharz (*S. 558*). Bestandtheile: {Guajakharzsäure}, {Guajakonsäure} (vgl. unten), ferner: Guajacinsäure (s. u.), Gummi, Guajaköl und Guajakgelb (s. u.) (DOEBNER, LÜCKER, *C.* **1897** I, 167). Versuche zur Synthese der Säuren des Guajakharzes: D., *C.* **1897** I, 167.

Guajakharzsäuren *s. Hptw. Bd. II, S. 1877—1878 u. Spl. Bd.. II, S. 1086.*

Guajakonsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 1974—1975 u. Spl. Bd. II, S. 1146.*

Guajakblau $C_{20}H_{20}O_6$. *B.* Man giebt 100 ccm einer 1%igen Lösung von Guajakonsäure (vgl. oben) in Alkohol von 96% zu 300 ccm $FeCl_3$-Lösung (enthaltend 1 g $FeCl_3$) (DOEBNER, *C.* **1897** I, 168). — Hellblaues Pulver.

Guajacinsäure $C_{21}H_{22}O_7$ (?). Hellbraunes Pulver. Schmelzp.: gegen 200° (D., L.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether, Chloroform, CS_2 und Benzol. Bei der trockenen Destillation entstehen Guajol (Spl. Bd. I, S. 482), Kreosol (Spl. Bd. II, S. 579) u. s. w.

Tribenzoylderivat $C_{21}H_{19}O_7(C_7H_5O)_3$. Schmelzp.: 155—158° (D., L.).

Guajakgelb $C_{20}H_{20}O_7$. Krystalle. Schmelzp.: 115° (DOEBNER, LÜCKER, *C.* **1897** I, 167). Löslich in Alkalien. In Vitriolöl mit kornblumenblauer Farbe löslich; leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und CS_2.

Pyroguajacin *s. S. 474.*

19. *Gummilack, Stocklack (*S. 558—559*). Bestandtheile: Wachs 6%, wasserlöslicher Farbstoff 6,5%, Reinharz 74,5% (davon ²/₃ ätherunlöslich, ¹/₃ ätherlöslich), Rückstand (Sand u. s. w., aber keine harzartigen Körper mehr enthaltend) 9,5%, Wasserverlust u. s. w. 3,5%. Der ätherunlösliche Theil des Reinharzes besteht aus einem Resinotannolester der Aleuritinsäure (Spl. Bd. I, S. 274), die ihrerseits wahrscheinlich noch an Fettsäuren gebunden ist. Der ätherlösliche Theil des Reinharzes enthält: 1) als Hauptproduct ein Gemisch freier Fettsäuren, 2) in geringer Menge einen wachsartigen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper von intensivem Schellackgeruch und saurer Natur, 3) einen resenartigen Körper, 4) das Erythrolaccin (FARNER, *Ar.* **237**, 48).

Erythrolaccin $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$? Der die gelbe Farbe des Schellacks bedingende Farbstoff. — *Darst.* Die ätherische Lösung des in Aether löslichen Theiles des Reinharzes aus dem Stocklack wird mit einer 1%igen wässerigen Sodalösung durchgeschüttelt, bis diese sich nicht mehr färbt; man fällt dann aus der Sodalösung den Farbstoff mit Bleiacetatlösung und zersetzt die Bleifällung mit Schwefelsäure (FARNER, *Ar.* **237**, 44). — Goldgelbe, wohl ausgebildete, rhombische Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Sublimirt unter theilweiser Verkohlung in prächtig rothen, oft eigenthümlich gedrehten, baumförmig verwachsenen Nadeln. Löslich schon in der Kälte in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Chloroform und Eisessig mit goldgelber Farbe, in Alkalien mit prächtig violetter Farbe. Bei 100° färbt sich der Körper roth unter Verlust des Krystallwassers, dann violett, braun, schliesslich schwarz, ohne bis 270° zu schmelzen. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe (Spectrum dieser Lösung: TSCHIRCH, *Ar.* **237**, 45). — Gehört wohl zu den Oxy-Methylanthrachinonen.

20a. Illurinbalsam *s. S. 420 unter „Copaïvabalsam“.*

21. *Jalapenharz (*S. 559*). *Convolvulin *s. Hptw. Bd. III, S. 578 u. Spl. Bd. III, S. 435.* — *Jalapin *s. Hptw. Bd. III, S. 594—595 u. Spl. Bd. III, S. 443.*

23. *Harz des **Lärchenschwammes** (*S. 560*). *Agaricinsäure *s. Spl. Bd. I, S. 371.*

29. *Mekkabalsam (*S. 560*). Zur Untersuchung vgl.: DIETERICH, *P. C. H.* **40**, 314.

30a. Bisabolmyrrha. Seltene, aus dem Inneren der Somaliländer stammende Droge, welche sich von der gewöhnlichen, officinellen Herabolmyrrha dadurch unterscheidet, dass

ihr ätherischer Auszug mit Bromdampf sich nicht roth färbt. Enthält 21,5 % Harz, ca. 50 % Gummi, 7,8 % ätherisches Oel und 1,5 % Bitterstoff (Tucholka, *Ar.* **235**, 291). — Reaction auf Bisabolmyrrha: 6 Tropfen ihres Petroleumätherauszugs (1:15), mit 3 ccm Eisessig gemischt und mit 3 ccm conc. Schwefelsäure geschichtet, geben eine rosarothe Zone, welche Farbe sich der Eisessigschicht rasch mittheilt. Bei der Herabolmyrrha ist die Zone anfangs grün und die Eisessigschicht ganz schwach rosa.

31. *Olibanum (*S. 560*). Enthält 72 % alkohollösliche, 28 % alkoholunlösliche Bestandtheile. Erstere bestehen aus 33 % freier Boswellinsäure (s. u.), 1,5 % derselben Säure in Esterbindung, 33 % Olibanoresen (s. u.), 4—7 % Terpenen, 0,5 % Bitterstoff; letztere aus 20 % Gummi, 6—8 % Bassorin (Spl. Bd. I, S. 589), 2—4 % Pflanzenresten (Tschirch, Halbey, *Ar.* **236**, 498).

Olibanoresen $(C_{14}H_{22}O)_n$. *V.* Im Olibanumharz (33 %) (Tsch., H., *Ar.* **236**, 495). — Gelbes Harzpulver. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, unlöslich in wässerigen Alkalien. Schmelzp.: 62°.

Boswellinsäure $C_{32}H_{52}O_4 = C_{31}H_{51}O_2.CO_2H$. *V.* Im freien Zustande im Olibanumharz (ca. 33 %) (Tsch., H., *Ar.* **236**, 489). — Gelbliches Pulver. Schmelzp.: ca. 150°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, schwer in Petroleumäther. Lässt sich weder acetyliren noch benzoyliren. — Baryumsalz. Verfilzte Nadeln. — Kupfersalz. Hellblauer Niederschlag.

32. *Opopanax (*S. 560—561*). Bestandtheile des Umbelliferenopopanax: 51,8 % ätherlösliches Harz (Ferulasäureester des Oporesinotannols, vgl. unten), 1,9 % ätherunlösliches Harz, 33,8 % Gummi, 8,3 % ätherisches Oel; kleine Mengen Ferulasäure (Spl. Bd. II, S. 1039), Vanillin (S. 72) u. s. w. (Knitl, *Ar.* **237**, 267).

Oporesinotannol $C_{12}H_{13}O_2(OH)$. *V.* In dem Umbelliferenopopanax frei zu 1,90 % und als Ferulasäureester (Knitl, *Ar.* **237**, 260). — Hellbraunes, geruch- und geschmackloses, leichtes, hygroskopisches Pulver. Löslich in Alkohol, Kalilauge, Chloroform, Eisessig und Aceton, kaum löslich in Aether, NH_3, Toluol und CS_2, unlöslich in Petroleumäther. In conc. Schwefelsäure löslich mit klarer, dunkelbrauner Farbe; die Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser braune, in Aether unlösliche Flocken ab. Löslich in conc., heisser Salpetersäure unter Entwickelung rothbrauner Dämpfe und Bildung von Oxalsäure und Pikrinsäure.

Benzoylverbindung des Oporesinotannols $C_{12}H_{13}O_3(CO.C_6H_5)$. Hellbraunes Pulver. Unlöslich in Alkohol (K., *Ar.* **237**, 261).

Oponal $C_{20}H_{10}O_7$. *V.* Im ätherischen Oele des Umbelliferenopopanax (Knitl, *Ar.* **237**, 267). — Weisse, geruchlose Nadeln (durch Sublimation). Schmelzp.: 133—134°. Löslich in heissem Wasser mit saurer Reaction, Alkohol und Aether. Bleiacetat ruft einen starken, milchigweissen Niederschlag hervor. Ist indifferent gegen $FeCl_3$.

34. *Perubalsam (*S. 561*). Echter Perubalsam von San Salvador. Der flüssige Theil (Perubalsamöl, Cinnameïn) besteht im Wesentlichen aus Estern der Benzoësäure und Zimmtsäure mit Benzylalkohol und Peruviol (s. u.). Das Verhältniss der im echten Perubalsam vorkommenden Zimmtsäure zur Benzoësäure ist annähernd 40:60 (Thoms, *Ar.* **237**, 284; vgl. *C.* **1898** II, 1030).

Peruviol $C_{13}H_{22}O$. *V.* Im Perubalsam als Ester der Benzoësäure und Zimmtsäure (Th., *Ar.* **237**, 274). — Flüssig. Kp_7: 139—140°. $D^{17,5}$: 0,886. Rechtsdrehend. Geruch angenehm honigartig oder narzissenähnlich. Alkohol, vermuthlich der hydroaromatischen Reihe; schwer esterificirbar, bindet 4 Atome Brom, liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Propionsäure und Essigsäure (?).

Cinnamoylverbindung des Peruviols $C_{22}H_{28}O_2 = C_{13}H_{21}O.CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Cinnamoylchlorid und Peruviol (s. o.) (Th., *Ar.* **237**, 275). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Geruch hyacinthenartig.

Weisser Perubalsam wird aus den Früchten von Myroxylon Pereirae gewonnen. Die Hülsen dieser Früchte liefern einen alkoholischen Extract, welcher Myroxocerin, Myroxofluorin (s. u.), Myroxol, Myroxoresen und Myroxin (S. 425) enthält (Tschirch, Germann, *Ar.* **234**, 643). Ueber weissen Perubalsam s. auch: A. Biltz, *Ch. Z.* **26**,436.

Myroxocerin $C_{12}H_{20}O$. *Darst.* Scheidet sich beim Erkalten der alkoholischen Auszüge von den Hülsen der Früchte von Myroxylon Pereirae ab (Tsch., G.). — Wachsartiger, röthlicher Körper. Schmelzp.: 95°.

Myroxofluorin $C_{42}H_{64}O_{10}$. Weisse Blättchen. Löst sich in conc. Schwefelsäure rothgelb mit stark grüner Fluorescenz (Tsch., G.).

Myroxol $C_{46}H_{68}O_{10}$. Ist ein harzartiger, acetylirbarer Alkohol (Tsch., G.).

Myroxin $C_{23}H_{36}O$. Weisses, geruchloses Pulver. Unlöslich in Aceton und in Alkoholen (Tsch., G.).

Myroxoresen $C_7H_{10}O$. Giebt mit conc. Salpetersäure Pikrinsäure (Tsch., G.).

35. *Harz aus Podocarpus cupressina (*S. 561*). *Podocarpinsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 1685.*

36a. Rasalamaharz (Rasalama bodas), Secret von Altingia excelsa. Bestandtheile: Zimmtsäure, Benzaldehyd und Zimmtaldehyd (Tschirch, van Itallie, *Ar.* 239, 544).

38. *Sandarakharz (*S. 561*).

Aus Callitris quadrivalvis. Besteht aus einer Mischung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen und Harzsäuren. Die flüchtigen Kohlenwasserstoffe sind d-Pinen und ein Diterpen $C_{20}H_{32}$ (S. 404), die Harzsäuren i-Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_3$ und Callitrolsäure (s. u.) (Henry, *Soc.* 79, 1149).

Aus Callitris verrucosa. Besteht aus d-Pinen und sehr kleinen Mengen einer höher siedenden Verbindung, ferner aus i-Pimarsäure und Callitrolsäure. Der Gehalt an d-Pinen und i-Pimarsäure ist weit grösser als bei dem Harz von Callitris quadrivalvis (s. o.) (H.).

S. 561, Z. 14 v. u. statt: „B. 28" lies: „B. 29".

***Sandarakolsäure** von Baltzer (*S. 561*) *war wahrscheinlich inactive Pimarsäure und ist daher zu streichen* (Henry, *Soc.* 79, 1163).

***Callitrolsäure** $C_{30}H_{48}O_5$ (*S. 561, Z. 11 v. u.*). *V.* Im Sandarakharz (H., *Soc.* 79, 1158). — Amorphes Pulver, wurde nicht krystallinisch erhalten. Wird durch schmelzendes Kali oder rauchende Salpetersäure nicht angegriffen. Entfärbt $KMnO_4$ langsam. Beim Erhitzen im Vacuum tritt völlige Spaltung ein unter Bildung von CO_2 und einem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$, welcher mit dem im Sandarakharz vorkommenden Diterpen (S. 404) identisch ist. Mit Acetanhydrid und Benzoësäureanhydrid entstehen unlösliche Acylverbindungen. Mit conc. Säuren entsteht ein Lacton $C_{30}H_{46}O_4$ (s. u.). — Die Alkalisalze zerfliessen sofort an der Luft. — $Ag.C_{30}H_{47}O_5$. Amorph.

Lacton der Callitrolsäure $C_{30}H_{46}O_4$. *B.* Aus Callitrolsäure (s. o.) durch Einwirkung von conc. Säuren (H., *Soc.* 79, 1158). — Amorphe Masse. Unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, löslich in heissem Eisessig. Krystallisirt beim Erkalten körnig aus. Löst sich in conc. alkoholischer Lösung von inactiver Pimarsäure und fällt beim Verdünnen mit Alkohol körnig aus.

40. *Storax (*S. 561—562*). Analytische Untersuchung: Dieterich, *P. C. H.* 40, 423, 439.

***Orientalischer Storax** (*S. 561—562*) besteht aus einem Gemisch von freier Zimmtsäure (Spl. Bd. II, S. 849), Styrol (Spl. Bd. II, S. 85), Styracin (Hptw. Bd. II, S. 1406), Zimmtsäureäthylester (Spl. Bd. II, S. 850), Zimmtsäurephenylpropylester (Hptw. Bd. II, S. 1406), Storesinol (s. u.) (theils frei, theils als Zimmtsäureester) (Tschirch, van Itallie, *Ar.* 239, 506; vgl. auch: van It., *C.* 1901 II, 553).

Storesinol $C_{16}H_{26}O_2$. *V.* Im orientalischen Storax (Tsch., van It., *Ar.* 239, 515). — Weisses, amorphes Pulver. Schmelzp.: 156—161°. Unlöslich in Petroleumäther, sonst löslich in organischen Flüssigkeiten und in Aetzalkalien. $[\alpha]_D$: $+13° 32'$ in alkoholischer Lösung. Liefert bei der trockenen Destillation Phenol, Kresol, Benzol, Toluol und Phenylacetylen (?). Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht Phtalsäure, eine in Wasser unlösliche Säure und Benzoësäure (?). Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Benzol, Toluol und Phenol. Brom erzeugt bromhaltige, amorphe Producte. Conc. Schwefelsäure erzeugt Styrogenin (s. u.). Jodwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure erzeugen krystallisirte Verbindungen $C_{16}H_{26}O_3$ (Schmelzp.: ca. 280°). Schmelzendes Kali erzeugt Essigsäure und Salicylsäure. Storesinol enthält keine Methoxyl- oder Aethoxyl-Gruppen. — Kaliumverbindung. Weisse Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Methyläther $C_{17}H_{28}O_2 = C_{16}H_{25}O_2(CH_3)$. *B.* Man kocht Storesinol (s. o.) in methylalkoholischer Lösung mit CH_3J (Tsch., van It., *Ar.* 239, 523). — Amorph.

Styrogenin $C_{26}H_{40}O_3$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Storesinol (s. o.) (Tsch., van It., *Ar.* 239, 526). — Farblose Blättchen. Schmilzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in heissem Alkohol, Aceton und Eisessig.

Amerikanischer Storax, Secret von Liquidambar styraciflua. Bestandtheile: freie Zimmtsäure (Spl. Bd. II, S. 849), Styrol (Spl. Bd. II, S. 85), Styracin, Zimmtsäurephenylpropylester (Hptw. Bd. II, S. 1406), Styresinol (s. u.) (theilweise frei, theilweise als Zimmtsäureester) (TSCHIRCH, VAN ITALLIE, *Ar.* **239**, 532).

Styresinol $C_{16}H_{26}O_2$. (Möglicherweise identisch mit Storesinol, s. S. 425). *V.* Im amerikanischen Storax (TSCH., VAN IT., *Ar.* **239**, 537). — Schmelzp.: 161—162°. Gleicht in Eigenschaften und Verhalten dem Storesinol, zeigt nur andere optische Drehung, nämlich $[\alpha]_D$: + 52° (in alkoholischer Lösung).

41. *Terpentin (*S. 562—563*).

*Colophonium (*S. 562*). Zur Zusammensetzung des Colophoniums vgl.: HENRIQUES, *C.* **1899** II, 151; FAHRION, *Z. Ang.* **14**, 1197. KRÄMER und SPILKER (*B.* **32**, 2952, 3614) erhielten durch trockene Destillation des Colophoniums ein Oel, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $C_{18}H_{28}$ entspricht.

***Pinoresinol** (*S. 563, Z. 15 v. u.*). Zusammensetzung: $C_{19}H_{20}O_6 = (CH_3.O)_2(HO)_2 C_{17}H_{12}O_2$ (M. BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* **18**, 482). (Die Molekulargrösse wurde kryoskopisch in Phenollösung bestimmt). *Darst.* Aus dem Ueberwallungsharze der Schwarzföhre und Fichte. Das Resinol wird durch Ueberführen in ein Kaliumsalz, Zersetzung durch eine Säure und Umkrystallisiren aus conc. alkoholischer Lösung gereinigt (B., L., *M.* **18**, 481). — Wasserhelle Prismen des rhombischen Systems (HEIMERL). Schmelzp.: 122°. Conc. Salpetersäure liefert bei —15° das Dinitroguajakol (Spl. Bd. II, S. 559)). Liefert bei der trockenen Destillation einen Aldehyd, Guajakol (Spl. Bd. II, S. 546), Kreosol (Spl. Bd. II, S. 579), Isoeugenol (Spl. Bd. II, S. 589) und den Methyläther des Propylpyrogallols (?) (B., VISCHNER, *M.* **21**, 949).

***Dimethyläther** $C_{21}H_{24}O_6 = C_{17}H_{12}O_2(O.CH_3)_4$ (*S. 563, Z. 7 v. u.*). Weisse Blättchen. Schmelzp.: 98° (B., L., *M.* **18**, 486).

*S. 582, Z. 6 v. u. statt: „M. **15**, 15" lies: „M. **15**, 514".*

Diäthyläther $C_{23}H_{28}O_6 = C_{17}H_{12}O_2(O.C_2H_5)_4$. *B.* Aus Pinoresinolkalium in methylalkoholischer Lösung, Kaliumhydrat und Aethyljodid (B., L., *M.* **18**, 487). — Nadeln. Schmelzp.: 118°.

***Diacetylderivat** (*S. 563, Z. 5 v. u.*). Zusammensetzung: $C_{23}H_{24}O_8 = C_{19}H_{18}O_6(C_2H_3O)_2$. Vgl.: B., L., *M.* **18**, 482.

***Dibenzoylderivat** (*S. 563, Z. 3 v. u.*). Zusammensetzung: $C_{33}H_{28}O_8 = C_{19}H_{18}O_6 (C_7H_5O)_2$. Vgl.: B., L., *M.* **18**, 482

Dibrompinoresinoldibromid $C_{19}H_{18}O_6Br_4$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf eine gekühlte Lösung von Pinoresinol (s. o.) in Eisessig (B., L., *M.* **18**, 492). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in Toluol und Chloroform.

Pinoresinotannol $C_{32}H_{36}O_8 = C_{30}H_{30}O_6(O.CH_3)_2$. *V.* Im ätherunlöslichen Theil des Ueberwallungsharzes der Fichte (M. BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* **18**, 497). — Chocoladebraunes Pulver. Löslich in verdünnter Kalilauge. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Phenollösung bestimmt.

Benzoylpinoresinotannol $C_{53}H_{48}O_{11} = C_{32}H_{33}O_8(O.CO.C_6H_5)_3$ (?). *B.* Aus Pinoresinotannol, Benzoylchlorid und Natronlauge (B., L., *M.* **18**, 497). — Hellbraunes Pulver. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton, unlöslich in kalter Kalilauge.

Terpentin der Weisstanne („Strassburger Terpentin"), aus Abies pectinata. Enthält 8—10% Abieninsäure (Spl. Bd. II, S. 711), 1,5—2% Abietolsäure (Spl. Bd. II, S. 864), 46—50% Abietinolsäure (Spl. Bd. II, S. 848), 28—30% ätherisches Oel, 12—16% Abietoresen (s. u.), Spuren von Bernsteinsäure (TSCHIRCH, WEIGEL, *Ar.* **238**, 411).

Abietoresen $C_{20}H_{30}O$. Amorphes, weisses Pulver. Schmelzp.: 168—169°. Löslich in Aether, Chloroform, Benzol, CS_2, CCl_4 und Amylalkohol, schwer löslich in Petroleumäther und heissem Eisessig, unlöslich in Alkohol, Aceton und Wasser. Liefert die LIEBERMANN'sche und MACH'sche Cholesterinreactionen (TSCHIRCH, WEIGEL, *Ar.* **238**, 424).

Lärchenterpentin („venetianisches Terpentin"), aus Larix europaea. Das frisch aus dem Stamme ausgeflossene Harz enthält 4—5% Laricinolsäure (Spl. Bd. II, S. 861), 55—60% α- und β-Larinolsäure (Spl. Bd. II, S. 861), 20—22% ätherisches Oel, 14—15% eines resenartigen Körpers, Spuren Bernsteinsäure, aber keine Ester (TSCHIRCH, WEIGEL, *Ar.* **238**, 387). Aus dem am Stamm erhärteten Harz („Ueberwallungsharz") wird durch Behandlung mit alkoholischem Kali das Lariciresinol (s. u.) erhalten (BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* **18**, 484; **20**, 647).

Lariciresinol $C_{19}H_{22}O_6 = C_{17}H_{12}(O.CH_3)_2(OH)_4$. *V.* Im Ueberwallungsharz der Lärche (B., L., *M.* **18**, 502). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 169° (B., L., *M.* **20**, 647). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder

Natriumamylat entsteht Isolariciresinol (s. u.) (B., L., *M.* 20, 755). — $K_2.C_{19}H_{20}O_6 + 2H_2O$. Krystallinisch.

Dimethyläther $C_{21}H_{26}O_6 = C_{17}H_{12}(O.CH_3)_4(OH)_2$. *B.* Bei Einwirkung von JCH_3 auf das Kaliumsalz des Lariciresinols (s. o.) (B., L., *M.* 20, 656). — Weisse Nadeln.

Diäthyläther $C_{23}H_{30}O_6 = C_{17}H_{12}(O.CH_3)_2(O.C_2H_5)_2(OH)_2$. *B.* Durch Aethyliren von Lariciresinol (s. o.) oder Isolariciresinol (s. u.) mit C_2H_5J und KOH (B., L., *M.* 20, 657, 760). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 169°. Unlöslich in verdünnter Kalilauge.

Triacetyllariciresinol $C_{25}H_{28}O_9 = C_{17}H_{12}(O.CH_3)_2(O.CO.CH_3)_3OH$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lariciresinolkalium (s. o.) (B., L., *M.* 20, 655). — Weisse Nadeln (aus verdünnter Essigsäure oder absolutem Alkohol). Schmelzp.: 92°. Unlöslich in verdünnter Kalilauge.

Tetracetyllariciresinol $C_{27}H_{30}O_{10} = C_{17}H_{12}(O.CH_3)_2(O.CO.CH_3)_4$. *B.* Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Lariciresinol (s. o.) (B., L., *M.* 20, 651). Beim Acetyliren von Isolariciresinol (s. u.) (B., L., *M.* 20, 759). — Nadeln. Schmelzp.: 160°. Unlöslich in verdünntem Alkali. Beim Verseifen entsteht Isolariciresinol (s. u.).

Isolariciresinol $C_{19}H_{22}O_6 = C_{17}H_{16}O_4(O.CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Lariciresinol (S. 426—427) mit Natriumamylat (Bamberger, Landsiedl, *M.* 20, 756). Aus den Acetylderivaten des Lariciresinols (s. o.) durch Verseifung mit alkoholischem Kali (B., L., *M.* 20, 655). — Schmelzp.: 95—97°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Petroleumäther. Zersetzt sich bei 115—120° unter Gasbildung. Wird beim Kochen mit Benzol in eine isomere Verbindung vom Schmelzp.: 152—155° (s. u.) übergeführt. Bei der trockenen Destillation entweichen CO_2 und gasförmige Kohlenwasserstoffe, das Destillat besteht aus einer wässerigen Schicht, welche einen Aldehyd zu enthalten scheint, und einem Oel; aus letzterem wurden Pyroguajacin (Hptw. Bd. III, S. 645), Guajakol (Spl. Bd. II, S. 546) und eine Verbindung vom Schmelzp.: 140° isolirt (B., Vischner, *M.* 21, 564).

Isolariciresinoldimethyläther $C_{21}H_{26}O_6 = C_{17}H_{12}(O.CH_3)_4(OH)_2$. Nadeln. Schmelzpunkt: 165° (B., L., *M.* 20, 760).

Verbindung $C_{19}H_{22}O_6$. *B.* Beim Kochen von Isolariciresinol (s. o.) mit Benzol (B., L., *M.* 20, 758). — Nadeln. Schmelzp.: 152—155°. Liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Petroleumäther wieder Isolariciresinol.

Bordeauxterpentin (von Pinus Pinaster). Trübe, zähflüssige, gelbbraune, körnige Masse von bitterem Geschmack. Säurezahl und Verseifungszahl sind gleich, 123—126 (Tschirch, Brüning, *Ar.* 238, 632). Bestandtheile: Pimarinsäure (Spl. Bd. II, S. 712) (6—7%), Laevopimarsäure (Spl. Bd. II, S. 861) (8—10%), α- und β-Pimarolsäure (Spl. Bd. II, S. 861) (50%), Bordoresen (6%), ätherisches Oel (30%), Bernsteinsäure in Spuren (Tsch., B., *Ar.* 238, 647).

Bordoresen. *V.* Im Bordeauxterpentin (Tsch., B., *Ar.* 238, 642). — Gelbgrün fluorescirende, gelbbraune, zähflüssige Masse.

Harz von Pinus sylvestris (Finnland). Mit Aether gereinigt eine goldgelbe Masse. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln, in Petroleumäther nur theilweise löslich. Säurezahl: ca. 160. Giebt bei der directen Destillation etwas Bernsteinsäure. Bestandtheile: Silveolsäure (1,5%), α- und β-Silvinolsäuren (60%) (s. u.), ätherisches Oel (15%), Silvoresen (20%) (s. u.), Bitterstoff-Spuren (Tschirch, Niederstadt, *Ar.* 239, 167).

Silvoresen. *V.* Im Harz von Pinus sylvestris (Tschirch, Niederstadt, *Ar.* 239, 178). — Gelbes Harz. Schmelzp.: 58—60°. Löslich in den bekannten Lösungsmitteln und 80%iger Chloralhydratlösung. Wird von wässeriger Kalilauge nicht angegriffen.

Silveolsäure $C_{14}H_{20}O_2$. *V.* Im Harz von Pinus sylvestris (1,5%) (Tschirch, Niederstadt, *Ar.* 239, 172). — *Darst.* Krystallisirt aus der alkoholischen Lösung der Rohsäuren (dem Harz mittels Sodalösung entzogen) nach wochenlangem Stehen aus (Tsch., N.). — Quadratische Blättchen. Schmelzp.: 138°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — $K.C_{14}H_{19}O_2$. Nadeln. — $Ba(C_{14}H_{19}O_2)_2$. Krystalle.

α-Silvinolsäure $C_{15}H_{26}O_2$. *V.* Im Harz von Pinus sylvestris (Tsch., N., *Ar.* 239, 175). — *Darst.* Die mittels 1%iger Sodalösung aus dem Harz ausgeschüttelten Rohsäuren werden nach dem Auskrystallisiren der Silveolsäure (s. o.) durch alkoholisches Bleiacetat getrennt (α-silvinolsaures Blei ist unlöslich in Alkohol) (Tsch., N.). — Amorph, weiss. Schmelzp.: 85—90°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

β-Silvinolsäure $C_{14}H_{24}O_2$. *V.* Im Harz von Pinus sylvestris (Tsch., N., *Ar.* 239, 175). — *Darst.* Siehe oben α-Silvinolsäure (β-silvinolsaures Blei ist löslich in Alkohol; Trennung von α-Säure) (Tsch., N.). — Amorph, weiss. Schmelzp.: 89—95°.

Juraterpentin (von Picea vulgaris Link). Gelbe, dickflüssige Masse. Reaction schwach sauer. Säurezahl: 116—127. Verseifungszahl: 118—130 (Tschirch, Brüning,

Ar. **238**, 618). Bestandtheile: freie sodalösliche Harzsäuren [Picea-Pimarinsäure (Spl. Bd. II, S. 711) (2—3 %), Picea-Pimarsäure (Spl. Bd. II, S. 861) (1,5—2 %), α- und β-Picea-Pimarolsäure (Spl. Bd. II, S. 712) (48—50 %)]; sodaunlösliche Bestandtheile: ätherisches Oel (Terpentinöl) (32—33 %), Juroresen (s. u.) (10—12 %), Spuren von Bitterstoff, Bernsteinsäure.

Juroresen $C_{21}H_{36}O$. *V.* Im Juraterpentin (Tsch., B., *Ar.* **238**, 628). — Weisses, geruch- und geschmackloses Pulver. Schmelzp.: 169—170°. Schwer löslich in Petroleumäther, unlöslich in Alkohol, Eisessig und Wasser.

Resina pini aus Siebenbürgen (von Picea vulgaris). Bestandtheile des mit Aether gereinigten Harzes: Picipimarinsäure 3 %, Piceapimarsäure 2 % (Spl. Bd. II, S. 861), α- und β-Picipimarolsäure 47 %, Picoresen 15 % (s. u.), ätherisches Oel 30 %, Spuren von Bitterstoff und Farbstoff (Tschirch, Koch, *Ar.* **240**, 286).

Picoresen $C_{19}H_{30}O$. Harzpulver. Schmelzp.: 90—95°. Löslich in Aether, Alkohol, Benzol u. s. w., schwer löslich in Petroleumäther. Gegen Kalilauge indifferent (Tsch., K., *Ar.* **240**, 283).

44. *Xanthorrhoea (Akaroïd-) Harze (*S. 564*). *Rothes Harz (*S. 564*). Besteht in der Hauptsache aus Erythroresinotannol-p-Cumarsäureester; daneben sind wenig Benzoësäureester desselben Alkohols (s. u.), freie p-Cumarsäure (1 %) (Spl. Bd. II, S. 952), p-Oxybenzaldehyd (S. 59) vorhanden, jedoch keine Zimmtsäure und deren Derivate und kein Vanillin. Löslichkeitsverhältnisse wie beim gelben Harz (s. u.) (Tschirch, Hildebrand, *C.* **1897** I, 421).

Erythroresinotannol $C_{40}H_{40}O_{10}$. Harzalkohol aus rothem Xanthorrhoeaharz. Chocoladenbraunes Pulver. In Eigenschaften und chemischem Verhalten sehr ähnlich dem Xanthoresinotannol (s. u.). Lässt sich benzoyliren und acetyliren. Bei der Zinkstaubdestillation entsteht nur Benzol und Phenol (Tsch., H., *C.* **1897** I, 422).

*Gelbes Harz (*S. 564*). Besteht hauptsächlich aus Xanthoresinotannol-p-Cumarsäureester (vgl. unten). Enthält ferner geringe Mengen freie p-Cumarsäure (4 %) (Spl. Bd. II, S. 952), Zimmtsäure, Styracin (Hptw. Bd. II, S. 1406), Zimmtsäurephenylpropylester (?), p-Oxybenzaldehyd S. 59), Vanillin (?) und Xanthoresinotannolzimmtsäureester. — Schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Benzol, Petroleumäther und CS_2.

Xanthoresinotannol $C_{43}H_{46}O_{10}$. Harzalkohol aus dem gelben Xanthorrhoeaharz. — Unlöslich in Aether, Petroleumäther, Chloroform, CS_2 und Toluol, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigäther, KOH-Lösung, Aceton und Phenol. Giebt mit Zinkstaub, im Wasserstoffstrome destillirt, eine stark fluorescirende Flüssigkeit, welche hauptsächlich aus Benzol, Toluol, Naphtalin (oder dessen Derivaten) und Phenol besteht. Mit HNO_3 entsteht Pikrinsäure. Oxydations- und Reductions-Mittel wirken wenig ein (Tsch., H., *C.* **1897** I, 421).

Benzoylxanthoresinotannol $C_{43}H_{45}O_{10}.CO.C_6H_5$. Zeigt in den meisten Fällen umgekehrte Löslichkeit wie das Xanthoresinotannol selbst (Tsch., H., *C.* **1897** I, 421).

*Fossile Harze (*S. 564—565*). **1. *Asphalt** (*S. 564—565*). Ueber Producte, welche aus den Bestandtheilen des Asphalts durch Luftoxydation entstehen (Asphaltinsäure und Asphaltulminsäure) vgl.: Endemann, *C.* **1897** I, 781.

2. *Bernstein (*S. 565*). Rumänischer Bernstein. In Mosori, 4,6 km nördlich von Tirgu Ocna in der Moldau gefunden. Compact, mit grünlichem Strich und muscheligem Bruch. Die Analyse ergab: Kohlenstoff 83,32 %, Wasserstoff 10,66 %, Schwefel 1,72 %, Asche 0,42 %, hygroskopisches Wasser 0,56 % (Istrati, *C.* **1897** I, 1222).

XIII. *Glykoside (*S. 565—616*).

Spaltung der Glykoside durch Schimmelpilze: Puriewitsch, *C.* **1899** I, 702.

Absinthiin *s. Hptw. Bd. III, S. 616 u. Spl. Bd. III, S. 452.*

5. *Aesculin $C_{15}H_{16}O_9 + 1^1/_2H_2O$ (*S. 566—569*). Eine Lösung in alkoholischer Kalilauge leuchtet intensiv, namentlich beim Schütteln unter Luftzutritt; durch Zusatz von Wasser wird die Leuchterscheinung sofort aufgehoben (Dubois, *C. r.* **132**, 432).

*Aesculetin $C_9H_6O_4$ (*S. 567*), wahrscheinlich: (GATTERMANN, KOEBNER, *B.* **32**, 288). *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen von Oxyhydrochinonaldehyd (S. 80—81) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat auf 170—180° und Verseifen der erhaltenen Diacetylverbindung (G., K., *B.* **32**, 288). Durch trockene Destillation seiner α-Carbonsäure (Spl. Bd. II, S. 1197) (v. PECHMANN, v. KRAFFT, *B.* **34**, 426). — Verbindet sich mit Natriumbisulfit zum Natriumsalz der α,β-Dihydroäsculetin-α(oder β)-Sulfonsäure (s. u.) (LIEBERMANN, WIEDERMANN, *B.* **34**, 2609).

HO, HO, CH:CH, O, CO

*α,β-Dihydroäsculetin-α- oder β-Sulfonsäure $C_9H_8O_7S = (HO)_2C_9H_5O_2.SO_3H$ (*S. 567, Z. 8 v. u.*). *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Aesculetin (s. o.) und Natriumbisulfit (ROCHLEDER; vgl. L., KNIETSCH, *B.* **13**, 1595; L., W., *B.* **34**, 2609). — Krystalle mit $1H_2O$ aus sehr wenig Wasser. Verliert bei 70° langsam Wasser und SO_2; bei 120° entsteht Aesculetin. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aeusserst hygroskopisch. Liefert bei der Einwirkung von conc. Salzsäure, sowie beim Aufkochen mit 50%iger Schwefelsäure unter Entwickelung von SO_2 Aesculetin zurück. Mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat entsteht Diacetyläsculetin (s. u.). Färbt sich mit Ammoniakdämpfen violett metallglänzend (vgl. L., MASTBAUM, *B.* **14**, 477), bei der Einwirkung von NH_3 auf das Natriumsalz entsteht äscorceïndisulfonsaures Natrium (s. u.) als dunkelviolett metallglänzende Masse. — $Na.C_9H_7O_7S + {}^1/_2H_2O$. Nadeln.

*Methyläther des Aesculetins $C_{10}H_8O_4 = C_9H_5O_4(CH_3)$ (*S. 568*). b) *Chrysatropasäure, Scopoletin, Gelseminsäure (*S. 568*). *V.* In den Blättern und im Holz der Fabiana imbricata (KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **237**, 13). In der Wurzel von Gelsemium sempervirens (E. SCHMIDT, *Ar.* **236**, 324; vgl. WORMLEY, ROBBINS, *B.* **9**, 1184). — Schmelzp.: 202—203° uncorr. Die wässerige und alkoholische Lösung zeigen, besonders nach Zusatz von wenig Alkali, prächtig blaue Fluorescenz. Goldchloridlösung färbt unter Reduction blau. Eisenchloridlösung färbt die wässerige Lösung grün. Kaliumpermanganat färbt eine nicht zu verdünnte Lösung intensiv grün, eine stark verdünnte Lösung zunächst hellgrün, dann dunkler, auf Zusatz von wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure mehr oder minder tief indigblau. Conc. Salpetersäure löst mit gelbrother, auf Zusatz von Ammoniak in blutroth übergehender Farbe (E. SCH., *Ar.* **236**, 325, 327). Beim Auflösen von Natrium in der alkoholischen Lösung der Säure entstehen gelbe, in Wasser leicht lösliche Natriumsalze $C_{10}H_8Na_2O_5$ (dioxymethoxyzimmtsaures Natrium) und $C_{10}H_7Na_5O_5$, deren wässerige Lösung schön fluorescirt (K.-KR., *B.* **31**, 1192).

*Dimethyläther des Aesculetins $C_{11}H_{10}O_4 = (CH_3O)_2C_6H_2<^{CH:CH}_{O—CO}$ (*S. 568*). *B.* Durch Destilliren von dimethyläsculetin-β-carbonsaurem Silber (Spl. Bd. II, S. 1197) im Wasserstoffstrom (v. PECHMANN, v. KRAFFT, *B.* **34**, 426). — Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 141—142°.

*Diacetyläsculetin $C_{13}H_{10}O_6 = C_9H_4(C_2H_3O)_2O_4$ (*S. 568*). *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen von Oxyhydrochinonaldehyd (S. 80—81) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat auf 170—180° (G., K., *B.* **32**, 288). Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid + Natriumacetat auf α,β-dihydroäsculetin-α(oder β)-sulfonsaures Natrium (s. o.) (L., W., *B.* **34**, 2609).

*Hydroäsculetin $C_{18}H_{14}O_8$ = [HO, HO, CH, CH_2, CO, O]$_2$ (*S. 569, Z. 4 v. o.*). Zersetzt sich bei ca. 300°. Sehr wenig löslich. Liefert ein Hydrat $C_{18}H_{14}O_8 + H_2O$, das auch bei 150° nicht wasserfrei wird. Vereinigt sich nicht mit Natriumbisulfit. Liefert mit Ammoniak einen dunkelvioletten, in Wasser mit blauer Farbe löslichen Farbstoff (LIEBERMANN, WIEDERMANN, *B.* **34**, 2614).

Tetraacetylhydroäskuletin $C_{26}H_{22}O_{12} = C_{18}H_{10}O_4(O.CO.CH_3)_4$. *B.* Durch Acetyliren des Hydroäsculetins (s. o.) oder seines Hydrats (L., W., *B.* **34**, 2615). — Schmelzpunkt: 274° (unter Zersetzung).

*Aescorcin (von ROCHLEDER) (*S. 569, Z. 9 v. o.*). *Ist identisch mit Hydroäsculetin* (s. o.) (L., W., *B.* **34**, 2614).

*Paraäsculetin $C_9H_6O_4 + 2^1/_2H_2O$ (*S. 569*). Die Existenz desselben wird von LIEBERMANN und WIEDERMANN (*B.* **34**, 2608) angezweifelt.

Aescorceïndisulfonsäure $C_{18}H_{18}O_{16}N_2S_2$ = $HO_2C.(HO_3S)HC.H_2C$ [HO, H_2N, OH, NH, O, OH, OH, OH] $CH_2.CH(SO_3H).CO_2H$ (?) *B.* Das Na_6-Salz entsteht durch mehrtägige Einwirkung von Ammoniakdämpfen auf mit Wasser durchfeuchtetes

α,β-dihydroäsculetinsulfonsaures Natrium (S. 429), Lösen des Productes in wenig Wasser, Ansäuern mit Essigsäure, Zufügen von viel Alkohol, Filtriren und Fällen mit Natriumäthylat (LIEBERMANN, WIEDERMANN, *B.* **34**, 2612; vgl. ROCHLEDER, *Z.* **1867**, 531). — $Na_6.C_{18}H_{12}O_{16}N_2S_2$. Rothviolette Flocken. Die blaue Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Wasser braun, beim Uebersättigen mit Alkali blau mit intensiver blutrother Fluorescenz. — $Na_5.C_{18}H_{13}O_{16}N_2S_2$. *B.* Durch Lösen des Einwirkungsproductes von NH_3 auf freie Dihydroäsculetinsulfonsäure in wenig Wasser, Zufügen von viel Alkohol und Fällen mit Natriumäthylat. Blaue Masse. Liefert mit Brom das Salz $Na_5.C_{18}H_{11}O_{16}N_2Br_2S_2$. (Braunes Harz. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelbbrauner Farbe. Die alkalische Lösung ist viel blauer gefärbt und fluorescirt schwächer als die Lösung des bromfreien Salzes. Färbt Wolle blau, Seide blau mit röthlicher Fluorescenz, Baumwolle auf Chrombeize vergissmeinnichtblau.)

Dihydroäscorceïn $C_{18}H_{13}O_7N_3$ =

```
        CH2                  CH2
  CO/      \CH--------HC/      \CO
   |         |          |        |
  O\        /\ NH      /\       /O     (?)
     \    /    \     /    \   /
      |   |      \ /       |  |
  NH2 \   /\    O    /\    /  NH2
        OH              OH
```

B. Das NH_4-Salz entsteht bei längerer Einwirkung von Ammoniakgas auf Hydroäsculetin (S. 429) (L., W., *B.* **34**, 2616). — Braunrothe Flocken. Fast unlöslich. Lösung in Alkalien und conc. Schwefelsäure blau. — Das Ammoniumsalz ist in Alkohol unlöslich. Wasser löst es leicht mit blauer Farbe.

6. *(Agoniadin) Plumierid (Zur Bezeichnung vgl. FRANCHIMONT, *R.* **19**, 357) (*S. 569*) $C_{21}H_{26}O_{12}$ (?) (vgl. F., *R.* **19**, 353). *V.* In Plumiera acutifolia (BOORSMA, MERCK, *C.* **1896** I, 561; F., *R.* **18**, 334). — Krystallisirt aus Wasser wasserhaltig und schmilzt dann bei 153°. Wasserfrei krystallisirt es aus wasserfreiem Essigäther in rhombischen Prismen, welche nicht schmelzen. $[\alpha]_D^{20}$: — 106,64° in wässeriger Lösung (p = 0,5). Liefert beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure Glykose (etwa $^1/_3$ seines Gewichts). Wird durch Aetzbaryt in der Kälte zu Methylalkohol und Plumieridinsäure (s. u.) verseift (F., *R.* **19**, 350).

Plumieridinsäure $C_{20}H_{24}O_{12}$ (?) (vgl. F., *R.* **19**, 353). *B.* Aus Plumierid durch Alkali (F., *R.* **18**, 348). — Zersetzt sich beim Erhitzen über 200°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol, Aether und Chloroform. α_D^{20}: — 2,58° im 5 cm-Rohr in 0,5 %iger, wässeriger Lösung. Liefert mit 5 %iger Salzsäure Glykose.

6a. Aloïne (*Hptw. Bd. III, S. 616—618 u. Spl. Bd. III, S. 452—455) scheinen Glykoside zu sein, welche durch verdünnte Säuren nicht spaltbar sind* (LÉGER, *C. r.* **134**, 1586).

7. *Amygdalin $C_{20}H_{27}O_{11}N = C_6H_5.CH(CN).O.C_{12}H_{21}O_{10}$ (*S. 569—570*). *B.* Entsteht in kleiner Menge aus Mandelnitrilglykosid (Hptw. Bd. III, S. 570) und Glykose in Gegenwart von Hefenmaltase (EMMERLING, *B.* **34**, 3810). — Schmelzp.: 214—216°. $[\alpha]_D$ (in 3,883 %iger Lösung): — 41,1° (SCHIFF, *B.* **32**, 2701). Elektrocapillare Wirkung: GOUY, *C. r.* **132**, 823. Molekulare Verbrennungswärme: 2348,7 Cal. bei const. Vol. (BERTHELOT, *C. r.* **129**, 321). Giebt mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure eine carminrothe Färbung, die beim Eingiessen in Wasser verschwindet (DEACON, *Chem. N.* **83**, 271).

Amygdalinamidoxim $C_{20}H_{30}O_{12}N_2 + 3H_2O = C_{12}H_{21}O_{10}.O.CH(C_6H_5).C(:N.OH).NH_2 + 3H_2O$. *B.* Aus Amygdalin, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in conc. wässeriger Lösung, die mit Alkohol vermischt wird (SCHIFF, *B.* **32**, 2699). — Weisse Krystallmasse, die sich gegen 115° unter Wasserverlust aufbläht. Die wasserfreie Verbindung bildet bei 135—140° eine wachsartige Masse, zersetzt sich gegen 160° und geht bei 175—180° in einen schwarzen Theer über. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol, Benzol und $CHCl_3$. $[\alpha]_D$: — 72,2° (p = 3,64). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

8. *Antiarin $C_{27}H_{42}O_{10} + 4H_2O$ (*S. 570*). Wirkung: HEDBOM, *A. Pth.* **35**, 317; STRAUB, *A. Pth.* **45**, 346.

10. *Apiin (*S. 571*). Apiin ist Apioseglykoseapigenin und hat die Formel $C_{26}H_{28}O_{14}$ =

```
                         ┌──────O──────┐
CH2(OH).CH(OH).CH.CH(OH).CH.CH
                             |
                             O—CH.CH(OH).C(OH).CH2(OH)
                               |            |
                               O────────────CH2
```

```
          H   O
   O·  /\   /\
      |   |    C.C6H4.OH
      |   |    ‖
    H |   |    CH
       \/  \  /
       OH   CO
```

(VONGERICHTEN, *A.* **318**, 124; **321**, 74; vgl. auch V., *B.* **33**, 2904). Enthält lufttrocken 1 Mol. H_2O, das bei 120° entweicht (V., *B.* **33**, 2339). Das rohe Apiin, speciell das aus Petersilienkraut gewonnene, enthält Oxyapiinmethyläther (s. u.) beigemengt (V., *B.* **33**, 2334; vgl. CONTI, TESTONI, *G.* **31** I, 73).

Apiin bildet mit Wasser eine gelbe, beim Abkühlen gelatinirende Lösung, die antiseptische Eigenschaften (TIZZONI) besitzt (C., T., *G.* **31** I, 74). Löst sich in Soda und NH_3 mit tiefgelber Farbe, Zusatz von NaOH verändert die Farbe in hellgelb. *Ist in alkalischer Lösung linksdrehend*; in 6%iger alkalischer Lösung (auf 1 Mol.-Gew. Apiin 1 Mol.-Gew. NaOH) ist die specifische Drehung für Auerlicht bei 28°: —130°. Zerfällt beim Kochen mit conc. Natronlauge in p-Oxyacetophenon, Kohlensäure und Apioseglykosephloroglucin. Beim Kochen mit 14%iger Salzsäure wird der gesammte Zuckerrest abgespalten und Apigenin (s. u.) gebildet. Beim Kochen mit ½—1%iger Schwefelsäure wird nur Apiose abgespalten, und es entsteht d-Glykoseapigenin (s. u). Emulsin, Hefe oder Hefeauszug wirken auf Apiin nicht ein.

Apiinmethyläther $C_{27}H_{30}O_{14} = C_{11}H_{19}O_{10}.C_6H_2(OH)\left<\begin{matrix}O-C.C_6H_4.O.CH_3\\ \vdots\\ CO.CH\end{matrix}\right.$. *B.* Aus Apiin und CH_3J in Natriummethylatlösung (V., *B.* **33**, 2906). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Der Schmelzpunkt schwankt zwischen 185° und 200°. Leicht löslich in Alkohol. Färbt sich mit Soda intensiv gelb. Liefert durch Kochen mit verdünnter Salzsäure Apigeninmethyläther vom Schmelzp.: 256—257°.

***Apigenin** (*S. 571*). Das Apigenin aus Apiin besteht im Wesentlichen aus 1,3,4'-Trioxyflavon (s. Spl. zu Bd. III, S. 737), in geringer Menge ist ihm jedoch ein Flavonderivat beigemengt, das bei der Kalispaltung Protokatechusäure liefert (CZAJKOWSKI, v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **33**, 1995).

d-Glykoseapigenin $C_{21}H_{20}O_{10}$ = $CH_2(OH).CH(OH).CH.CH(OH).CH(OH).CH.O\cdot$[Ring: H, O; C.$C_6H_4$.OH; H, CH; OH, CO] (Brücke -O- zwischen CH und CH) (VONGERICHTEN, *A.* **321**, 73). *B.* Man löst 10 g Apiin in 1 Liter heissem Wasser fast völlig auf, fügt 70—80 ccm n-Schwefelsäure hinzu, wodurch klare Lösung bewirkt wird, und kocht noch ½ Stunde lang (V., *A.* **318**, 126). — Weissgelbe, krystallinische Masse mit 1 H_2O (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: gegen 215—220°. Schwer löslich in 95%igem Alkohol, leicht in verdünnterem Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung beim Aufkochen. Bei 2-stdg. Kochen mit 15%iger Schwefelsäure wird jedoch d-Glykose abgespalten. Emulsin bewirkt die Spaltung ebenfalls.

1, 4'-Dimethylätherapigenin - 3 - Glykosid $C_{23}H_{24}O_{10}$ = $C_6H_{11}O_5.O$[Ring: O; C.C_6H_4.O.CH_3; CH; CH_3.O, CO]. *B.* Durch 8-stdg. Kochen von Apiin mit wenig Wasser, überschüssigem Aetzkali und CH_3J (VONGERICHTEN, *B.* **33**, 2908). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 255°. Schwer löslich in Soda, leicht in Natronlauge. Wird von Salzsäure in Apigenin-1,4'-Dimethylester und Zucker gespalten.

Nitroapigetrin $C_{21}H_{21}O_{13}N$. *B.* Aus Apiin und verdünnter Salpetersäure (PERKIN, *Soc.* **77**, 421). — Hellgelbes, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 254—255°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Solventien.

Oxyapiinmethyläther (Apioseglykose-Luteolinmethyläther, Begleiter des Apiins in der Petersilie) wahrscheinlich $C_{27}H_{30}O_{15}$ = $C_{11}H_{19}O_{10}$[Ring: O; C.$C_6H_3(OH)^3(O.CH_3)^4$; CH; HO, CO] (VONGERICHTEN, *A.* **318**, 136). *V.* Neben Apiin in der Petersilie, speciell im Kraut der Pflanze (V., *B.* **33**, 2337). Nicht als solches isolirt, sondern durch seine Spaltungsproducte nachgewiesen. Die wässerigen und alkoholischen Lösungen gelatiniren leicht. Die Hydrolyse ergiebt Luteolin-4'-Methyläther (S. 440) und Glykose. Durch Schmelzen mit Kali bildet sich Protokatechusäure.

S. 571, Z. 18 v. u. statt: „$C_{17}H_{14}(NO_2)_2O_7$“ *lies:* „$C_{12}H_{14}(NO_2)_2O_7$“.

14a. Aucubin. *V.* In den Samen von Aucuba japonica L. (BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C. r.* **134**, 1441). — *Darst.* Man zieht 500 g frischer, zerkleinerter Samen ¾ Stunde mit

2000 ccm siedendem 90%igem Alkohol aus, entfernt den Alkohol durch Destillation, verdünnt den Rückstand mit Wasser so, dass die Flüssigkeit etwa 12—14% Rohrzucker enthält, und vergährt letzteren mit Hülfe von Bierhefe (10 g auf 500 ccm Flüssigkeit) bei gewöhnlicher Temperatur. Nach beendigter Gährung (4—5 Tage) erhitzt man die Flüssigkeit unter Zusatz von etwas $CaCO_3$ zum Sieden, filtrirt nach dem Erkalten, entfärbt mit Thierkohle, dampft zur Trockne und krystallisirt aus 75%igem Alkohol. Ausbeute etwa 3% der frischen Samen (B., H.). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 181° (corr.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, vor allem in der Hitze. $[\alpha]_D$: —173,1° (0,741 g gelöst in 25,07 ccm). Geschmack etwas bitter. Enthält keinen Stickstoff, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wird durch Emulsin und verdünnte, siedende Schwefelsäure gespalten (im letzteren Falle entstand d-Glykose, eine stark und durchdringend riechende Verbindung und ein in Wasser unlöslicher brauner Körper).

14b. Glykoside aus Baptisia tinctoria.

Baptisin $C_{26}H_{32}O_{14} = C_{14}H_9O_3(OH)(O.C_6H_{11}O_4)_2$. *V.* In der Wurzel von Baptisia tinctoria. — *Darst.* Die trockene, gepulverte Wurzel wird mehrmals mit heissem 60%igem Alkohol extrahirt, der Alkohol aus den Auszügen abdestillirt, der braune syrupöse Rückstand mit Soda alkalisch gemacht und mit Chloroform geschüttelt. Nach kurzem Stehen scheidet sich das Baptisin in Krystallen aus, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Ausbeute 6% (GORTER, *Ar.* **235**, 303). — Weisse, geschmacklose Nadeln. Enthält — aus verdünntem Alkohol krystallisirt — 9 Mol. Krystallwasser, das bei 100° entweicht. Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Baptisins: 240°. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem verdünnten Alkohol, sehr wenig in Chloroform, Aether, Benzol und Ligroïn, leicht in Eisessig, ziemlich in Natronlauge, unlöslich in Ammoniak. $[\alpha]_D^{20}$: —61° 40′ in Eisessiglösung. Ungiftig für Frösche. Schwefelsäure mit einer Spur HNO_3 färbt grün, dann hellgelb, zuletzt rothbraun, auf Zusatz von Wasser grün; H_2SO_4 + Permanganat violett; H_2SO_4 + Jodsäure violett, nach 5 Minuten bleigrau, dann an den Kanten blau, in der Mitte grün, zuletzt gelb mit violetten Rändern. Thymolschwefelsäure färbt rosenroth, α-Naphtolschwefelsäure rothviolett. Reducirt FEHLING'sche Lösung nach kurzem Kochen nicht. Wird von siedender, verdünnter Schwefelsäure in Baptigenin (s. u.) und Rhamnose (Spl. Bd. I, S. 104) gespalten. Bromirung liefert anscheinend Gemische von Dibrom- und Tribrom-Baptigenin. Bei der Nitrirung entsteht Styphninsäure (Spl. Bd. II, S. 568—569). Giebt mit schmelzendem Kali hauptsächlich Brenzkatechin, Resorcin (Spl. Bd. II, S. 545, 564) und Ameisensäure (G., *Ar.* **235**, 321).

Pseudobaptisin $C_{27}H_{30}O_{14} + 7^1/_2 H_2O$. *V.* In den Wurzeln von Baptisia tinctoria oder vielleicht von anderen Baptisiaarten (G., *Ar.* **235**, 494). — *Darst.* Man zieht die Wurzeln mit Alkohol aus, fällt die wässerige Lösung des Extractes mit Tannin und zerlegt den Niederschlag mit Bleioxyd (G.). — Geschmacklose, weisse Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 247—248°. Löslich beim Siedepunkt in Wasser, verdünntem Alkohol und Aceton und in kaltem Methylalkohol. Verliert $6 H_2O$ schon über H_2SO_4, die letzten $1^1/_2$ erst bei 130°. $[\alpha]_D^{21}$: —101° 40′ (in Methylalkohol); c = 2. Schwefelsäure färbt erst gelbbraun, dann orangeroth; H_2SO_4 und wenig Jodsäure: violettmennigroth-olivegelb. MILLON's Reagens giebt beim Kochen schwache Rothfärbung. Eisenchlorid färbt in methylalkoholischer Lösung gelbbraun. Giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Pseudobaptigenin (S. 433), unter Abspaltung von Rhamnose (Spl. Bd. I, S. 104) und Glykose. — Verbindung mit Methylalkohol $C_{27}H_{30}O_{14} + 1^1/_2 H_2O + CH_4O$. Verliert beim Stehen über H_2SO_4 Krystallwasser und CH_4O.

Baptin. *V.* In sehr geringer Menge in der Wurzel von Baptisia tinctoria. Wird aus den Baptisin-Mutterlaugen gewonnen (G., *Ar.* **235**, 304). — Schmelzp.: 188—189°. Reducirt FEHLING'sche Lösung nicht.

Umwandlungsproducte der Baptisiaglykoside.

Baptigenin $C_{14}H_{12}O_6 = C_{14}H_9O_3(OH)_3$. *B.* Scheidet sich beim 1-stdg. Kochen von Baptisin (s. o.) mit 16%iger Schwefelsäure ab (GORTER, *Ar.* **235**, 308). — Weisse Nädelchen (aus heissem verdünnten Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in heissem verdünnten Alkohol und Eisessig, löslich in Natronlauge, unlöslich in NH_3. Giebt mit H_2SO_4 und etwas HNO_3, mit H_2SO_4 und Jodsäure dieselben Farbenreactionen wie Baptisin. Thymolschwefelsäure färbt schwach orange, α-Naphtolschwefelsäure an den Rändern grün. Giebt beim Nitriren Styphinsäure (Spl. Bd. II, S. 568—569). Enthält keine Methoxylgruppen. Liefert, mit 5%iger Natronlauge erhitzt, Baptigenetin (G., *Ar.* **235**, 326).

Triacetylbaptigenin $C_{20}H_{18}O_9 = C_{14}H_9O_6(C_2H_3O)_3$. *B.* Durch Acetylirung von Baptigenin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (G., *Ar.* **235**, 311). — Weisse Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 214—215°. Leicht löslich in Eisessig. Giebt mit Natronlauge nicht Baptigenin, sondern Baptigenetin (S. 433).

Monobenzoylbaptigenin $C_{21}H_{16}O_7 = C_{14}H_9O_3(OH)_2(O.OC_7H_5)$. *B.* Aus 1 g Baptigenin (S. 432), 15 g 20%iger Natronlauge, 10 g Benzoylchlorid (unter Kühlung) (G., *Ar.* **235**, 312). — Nädelchen. Schmelzp.: ca. 148°.

Tribenzoylbaptigenin $C_{35}H_{24}O_9 = C_{14}H_9O_6(C_7H_5O)_3$. *B.* 1 g Baptigenin (S. 432) und 10 g Benzoësäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 752) werden 2 Stunden vorsichtig erhitzt (G., *Ar.* **235**, 313). — Nädelchen. Schmelzp.: ca. 208°.

Pseudobaptigenin $C_{15}H_{10}O_5$. *B.* Beim Kochen von Pseudobaptisin (S. 432) mit verdünnter Schwefelsäure (Gorter, *Ar.* **235**, 498). — Krystallpulver, bei 270° nicht schmelzend. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aceton bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Kochen mit 5%iger Natronlauge entsteht Baptigenetin (s. u.) und Ameisensäure.

Monacetylderivat $C_{17}H_{12}O_6 = C_{15}H_9O_5(CO.CH_3)$. *B.* Durch Erhitzen von Pseudobaptigenin (s. o.) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (G., *Ar.* **235**, 501). — Monokline (v. Calker) Krystalle aus Aceton. Schmelzp.: 173°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Essigester und Benzol, ziemlich in Aceton.

Baptigenetin $C_{12}H_{10}O_4$. *B.* Durch Erhitzen von Baptigenin (S. 432) oder Pseudobaptigenin (s. o.) mit verdünnter Natronlauge (Gorter, *Ar.* **235**, 327, 500). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aether und Eisessig, schwer in Wasser, unlöslich in CS_2. Optisch inactiv. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird mit $FeCl_3$ intensiv roth.

Diacetylanhydrobaptigenetin $C_{16}H_{12}O_5 = C_{12}H_6O_3(C_2H_3O)_2$. *B.* Durch Acetyliren von Baptigenetin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (G., *Ar.* **235**, 328). — Tafelförmige Krystalle. Schmelzp.: 192—194°.

18a. Carposid. Glykosid, aus den Blättern von Carica Papaya dargestellt (van Rijn, *Ar.* **235**, 338). Wird aus dem von Carpaïn (Hptw. Bd. III, S. 804) befreiten, wässerigen Auszuge der Papayablätter durch basisch-essigsaures Blei gefällt. — Feine, weisse Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (v. R., *C.* **1897** I, 985).

20. *Cerebroside (*S. 573—575*).

***Cerebrin, Phrenosin** (*S. 574*). {Bei weiterer Einwirkung der Säure zerfällt Cerebrin .... und Galactose} (Thierfelder, *H.* **14**, 211; vgl. Schulz, Ditthorn, *H.* **32**, 425). Wird durch conc. wässerige Mercurinitratlösung umgewandelt in ein ätherlösliches Product, das nach dem Verdunsten des Aethers als schneeweisse, mit Wasser verkleisternde Masse hinterbleibt; in heisser alkoholischer Lösung erhält man durch Mercurinitrat eine Doppelverbindung (weisser Niederschlag), welche an sehr verdünnte Salpetersäure Quecksilberverbindungen abgiebt und in das Dimercuronitrat-Trimercurioxydhydrat des Phrenosins $C_{41}H_{83}O_{19}N_3Hg_5 = C_{41}H_{79}O_8N + 2HgNO_3 + 3HgO + 2H_2O$ (weisse, amorphe Substanz; verliert bei 100° 2,25% Wasser; in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslich, auch in Alkohol, quillt aber damit auf) übergeht (Thudichum, *J. pr.* [2] **60**, 487).

***Sphingosin** $C_{17}H_{35}O_2N$ (*S. 574*). *Darst.* Aus Phrenosin (s. o.) durch verdünnte Schwefelsäure, Fällung der Säuren mit Baryt und Ausziehen des Alkaloids durch absoluten Alkohol (Th., *J. pr.* [2] **60**, 493). — Die Base fällt aus dem Sulfat durch Natronlauge erst in Flocken, dann als Oel, das nach dem Trocknen zu einer festen, pulverisirbaren Sustanz erstarrt. Aus Alkohol und Aether krystallisirbar. Schmelzp.: 75—80°. Giebt beim Schütteln mit Wasser ein Polyhydrat von Schmalzconsistenz, das bei 100° das Wasser wieder verliert. Die Lösung in heissem Wasser erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. — Die Salze fallen aus der wässerigen Emulsion der Base durch Säuren. — *$C_{17}H_{35}O_2N + HCl$. In kaltem Wasser unlöslich. — $C_{17}H_{35}O_2N + HNO_3$. Harte Krystallaggregate aus Wasser; erweicht bei 100°; wird von heissem Wasser erst gelatinirt, dann gelöst. Schmeckt bitter; erregt Uebelkeit. — *$2C_{17}H_{35}O_2N + H_2SO_4$. Weisse, harte Masse; quillt in Alkohol; in Benzol und Alkohol bei Gegenwart von mehr Säure löslich. Zersetzt sich an der Luft. — Pikrat. Erstarrendes, gelbes Oel, in 10 Theilen Alkohol löslich. — $C_{17}H_{35}O_2N + HgNO_3$. Weisser, kreidiger Niederschlag aus der Lösung des Nitrats durch Mercurinitrat. In Wasser, Alkohol, Aether und Salzsäure unlöslich. Verliert beim Kochen mit Wasser Salpetersäure und giebt eine Verbindung $C_{17}H_{35}O_2N.HgO$.

***Psychosin** $C_{23}H_{45}O_7N$ (*S. 574*). Das Gemisch des Sulfates mit Sphingosinsulfat (s. o.) liefert in heisser, verdünnter Salpetersäure einen Niederschlag durch $PtCl_6H_2$ von der Formel $(C_{17}H_{35}O_2N.HCl)(C_{23}H_{45}O_7N)PtCl_4$ (Th., *J. pr.* [2] **60**, 502).

Cerebrininphosphorsäure (Zusammensetzung: ca. 70% Kohlenstoff, ca. 12,5% Wasserstoff, ca. 3% Stickstoff, ca. 2,8% Phosphor). *V.* Im Pferdegehirn (Bethe, *A. Pth.* **48**, 73). — Breite, stark gebogene Nadeln (aus heissem Alkohol). Sehr leicht löslich in

heissem Alkohol und Chloroform, schwer in heissem Aether, sehr wenig in kaltem Aether. Schmelzp.: 161—162°. Beim Kochen mit Kalilauge wird der gesammte Phosphor als H_3PO_4 und ein Theil des Stickstoffs als NH_3 abgespalten. Liefert beim Kochen mit Salzsäure Phosphorsäure, Cerebrininsäure (?) (s. u.), Aminocerebrininsäure (?), Galactose (?) und eine in Wasser lösliche, stickstoffhaltige Substanz.

Aminocerebrininsäureglykosid $C_{44}H_{81}O_8N = C_6H_{10}O_4<{}^{OOC.C_{18}H_{35}}_{NH.C_{18}H_{34}.CO_2H}$? *V.* Im Pferdegehirn (Bethe, *A. Pth.* **48**, 73). — *Darst.* Zerhacktes Pferdehirn wird mit etwas Wasser und viel $CuCl_2$ angerührt, nach mehrtägigem Stehen wird Kalilauge bis zur deutlichen Violettfärbung zugesetzt und nach Ablauf eines weiteren Tages Alkohol zugefügt. Der umgefällte Niederschlag wird in Chloroform gelöst, die filtrirte dunkelgrüne Lösung mit Aether versetzt, der neuerliche Niederschlag wieder in Chloroform gelöst und die Lösung in heissen Alkohol eingerührt, wobei sich die Kupferverbindung des Glykosids abscheidet, welche durch HCl zerlegt wird. Das Glykosid wird durch das Baryumsalz hindurch gereinigt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. — Sterne aus neutralem, Sphärokrystalle aus saurem Alkohol. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, heissem Alkohol und heissen Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether und Petroleumäther. Die wässerigen Lösungen höherer Concentration haben gelatinöse Consistenz. Schmelzp.: 179°. Liefert bei $^3/_4$-stdg. Kochen mit conc. Salzsäure Cerebrininsäure (s. u.), das Chlorhydrat eines stickstoffhaltigen Körpers, welcher beim Kochen mit Kali seinen Stickstoff verliert, und Galactose (?). — Kupfersalz. Leicht löslich in Chloroform und in heissem Benzol, unlöslich in allen anderen Solventien.

Cerebrininsäure $C_{19}H_{36}O_2$? (identisch mit Neurostearinsäure, Spl. Bd. I, S. 160?). *B.* Bei der Spaltung von Aminocerebrininsäureglykosid (s. o.) mit conc. Salzsäure (B., *A. Pth.* **48**, 79). — Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Schmelzp.: 78—82°. — Kupfersalz. Löslich in Aether, unlöslich in Alkohol.

Phrenin (Zusammensetzung: 71,9% Kohlenstoff, 11,95% Wasserstoff, 1,49% Stickstoff). *V.* Im Pferdegehirn (Bethe, *A. Pth.* **48**, 73). — *Darst.* Die von der Darstellung der Kupferverbindung des Aminocerebrininsäureglykosids (s. o.) hinterbleibende chloroformalkoholische Mutterlauge erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, aus dessen heisser alkoholischer Lösung das Phrenin als Baryumsalz gefällt wird (B.). — Nadeln (aus heissem Alkohol). Unlöslich in Aether. Sintert bei 88°, schmilzt bei 96—101°. Liefert bei Zersetzung mit HCl eine in Alkohol und Aether lösliche Verbindung vom Schmelzp.: 48°, aber keine reducirende Substanz.

Cerebron (Zusammensetzung: 69,16% Kohlenstoff, 11,54% Wasserstoff, 1,76% Stickstoff). *V.* Im menschlichen Gehirn (Wörner, Thierfelder, *H.* **30**, 542). — *Darst.* Durch Extraction mit benzol- oder chloroformhaltigem Alkohol bei 45—50°. — Mikroskopische, zu Knollen vereinigte Nadeln, welche sich, in 85%igem Alkohol bei 50° suspendirt, allmählich in ein Aggregat feiner Blättchen verwandeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton und Chloroform. Giebt beim Kochen mit Mineralsäure Galactose (Spl. Bd. I, S. 567).

21. *Chinovin (*S. 575—576*).

*Chinovit $C_8H_{16}O_5 = C_6H_{11}O_5.C_2H_5$ (*S. 575, Z. 15 v. u.*). *B.* {.... Liebermann, Giesel, *B.* **16**, 934}; vgl. E. Fischer, L., *B.* **26**, 2416).

S. 575, Z. 10 v. u. statt: „B. 2" lies: „R. 2".

23. *Chitin (*S. 576*).

Die Formel $C_{15}H_{26}O_{10}N_2$ ist zu streichen (vgl. Fränkel, Kelly, *M.* **23**, 132). *V.* In den Zellmembranen von Bakterien und Pilzen (Iwanow, *B. Ph. P.* **1**, 524). — Durch Stehenlassen der Lösung in Schwefelsäure von 70% erhält man eine nach Aceton riechende Flüssigkeit, aus der sich N-Acetylchitosamin $C_8H_{15}O_6N$ und Acetyldichitosamin $C_{14}H_{26}O_{10}N_2$ isoliren lassen (Fr., K., *M.* **23**, 123). — Zum mikroskopischen Nachweis bringt man das Object mit Wasser unter ein Deckglas und lässt kurze Zeit einen Tropfen starke Jodjodkalium-Lösung einwirken, saugt darauf das Jod mit Wasser theilweise fort und setzt einen Tropfen conc. $ZnCl_2$-Lösung hinzu, wodurch Entfärbung eintritt; entfernt man jetzt das Chlorzink unter Zusatz von Wasser, so tritt Violettfärbung hervor. Nach der Jodreaction kommt Chitin in zwei Formen im Thierreiche vor. Schichten mit einer zellähnlichen Zeichnung liefern mit dem Reagens eine Violettfärbung, die homogenen Chitinpartien färben sich dagegen nur braun (Enoch, Zander, Pflüger's Archiv **66**, 545; vgl. *C.* **1897** I, 1237).

*Chitosan (*S. 576*). Die Formel $C_{14}H_{26}O_{10}N_2$ ist zu streichen (vgl. F., K., *M.* **23**, 132).

27. *Coniferin $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$ (*S. 577—578*).

*Glykovanillin $C_{14}H_{18}O_8 + 2H_2O = C_6H_3(CHO)^1(O.CH_3)^3(O.C_6H_{11}O_5)^4$ (*S. 577—578*). *B.* {..., (TIEMANN, *B.* **18**, 1596)}; vgl. D.R.P. 27992; *Frdl.* I, 585).

S. 578, Z. 17 v. o. statt: „*B.* **5**, *815*" *lies:* „*B.* **8**, *515*".

29. *Convolvulin, Rhodeoretin (*S. 578*). Nach HÖHNEL (*C.* **1897** I, 418) kommt dem Convolvulin die Formel $C_{54}H_{96}O_{27}$ zu. Schmelzp.: 150—155°. Unlöslich in Aether. Wird von Barytwasser zerlegt in d-Methyläthylessigsäure (Spl. Bd. I, S. 154), Convolvulinsäure (s. u.) und α-Methyl-β-Oxybuttersäure (Hptw. Bd. I, S. 568) (H., vgl. KROMER, *Ar.* **239**, 389). Bei der Hydrolyse entsteht neben d-Glykose (1 Mol.-Gew.) eine Methylpentose „Rhodeose" (2 Mol.-Gew.) (VOTOČEK, *C.* **1900** I, 803).

Nonacetylconvolvulin $C_{72}H_{114}O_{36} = C_{54}H_{87}(C_2H_3O)_9O_{27}$. Pulver. Schmelzp.: 112° bis 115° (H). Unlöslich in Ligroïn.

Tribenzoylconvolvulin $C_{75}H_{108}O_{30} = C_{54}H_{93}(C_7H_5O)_3O_{27}$. Pulver. Schmelzp.: 125° bis 131°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Aether (H.).

Tribromconvolvulin $C_{54}H_{93}O_{27}Br_3$. *B.* Durch Bromiren des Convolvulins in kalter Eisessiglösung (H). — Amorph. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol.

Convolvulinsäure $C_{45}H_{80}O_{28}$. *B.* Bei der Spaltung des Convolvulins mit Baryt (HÖHNEL, *C.* **1897** I, 419). — Einbasische, mit Wasserdampf nicht flüchtige Glykosidsäure. Schneeweisses Pulver von schwach saurer Reaction. Schmelzp.: 150—155°. $[\alpha]_D$: — 34° 68'. Lässt sich weder esterificiren noch bromiren und wird durch verdünnte (2%ige) Schwefelsäure beim eintägigen Durchleiten von überhitztem Wasserdampf in Zucker und Oxypentadekylsäure (Spl. Bd. I, S. 233) gespalten. — Die Salze sind, ausgenommen das basische Bleisalz, in Wasser wie auch in 90%igem Alkohol löslich. — $(C_{45}H_{79}O_{28})_2Ba + 2H_2O$.

Oktacetylconvolvulinsäure $C_{61}H_{96}O_{36} = C_{45}H_{72}(C_2H_3O)_8O_{28}$. Weisses Pulver (H., *C.* **1897** I, 419).

Tetrabenzoylconvolvulinsäure $C_{73}H_{96}O_{32} = C_{45}H_{76}(C_7H_5O)_4O_{28}$. Weisses, amorphes Pulver. Schmelzp.: 115—118°. Unlöslich in Wasser, Aether und Petroleumäther (H.).

30. *Coriamyrtin (*S. 578—579*) $C_{15}H_{18}O_5$ (?) (vgl. EASTERFIELD, ASTON, *Soc.* **79**, 125). Schmelzp.: 225°. Beginnt bei 150° zu sublimiren (E., A., *Soc.* **79**, 126).

31a. Curangin $C_{48}H_{77}O_{20}$. *V.* In den Blättern von Curanga amara Juss. (BOORSMA, *C.* **1899** II, 921). — *Darst.* Durch Ausziehen mit Essigäther und Fällen der Verunreinigungen mit Bleiacetat in spirituöser Lösung (B.). — Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in Alkohol, wasserhaltigem Aceton und Essigäther. Giebt mit Phenylhydrazin ein stickstoffhaltiges Product vom Schmelzp.: 163°. — Das Benzoylderivat $C_{48}H_{69}O_{20}(C_6H_5CO)_8$(?) schmilzt bei 128° (B.).

Curangaegenin $C_{30}H_{47}O_7$ (B., *C.* **1900** I, 298). *B.* Beim Kochen von Curangin mit 2%iger alkoholischer Salzsäure (unter Abspaltung von Rhamnose, Spl. Bd. I, S. 104) (B., *C.* **1899** II, 1125). — Besteht aus einem in Aether löslichen und einem darin unlöslichen Theil. Beide bilden federförmige Kryställchen, schmelzen bei 132° und sind leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Aceton u. s. w., schwer in Benzol, CCl_4 und CS_2.

32. *Cyclamin (*S. 579*). RAYMAN (*C.* **1897** I, 230) ertheilt dem Cyclamin die Formel $C_{27}H_{38}O_{13}$. Verdünnte Säuren sollen es in *Cyclamiretin (*S. 579*) $C_{14}H_{18}O_2$, Fructose und einen rechtsdrehenden Zucker (Cyclose) zerlegen.

35a. Dhurrin $C_{14}H_{17}O_7N = HO^1.C_6H_4^4.CH(CN).O.C_6H_{11}O_5$. *V.* In den jungen Pflanzen von Sorghum vulgare (DUNSTAN, HENRY, *Chem. N.* **85**, 301). — Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Emulsin oder verdünnte Säuren in p-Oxybenzaldehyd (S. 59), d-Glykose und HCN gespalten, durch Alkalien zu NH_3 und Dhurrinsäure (s. u.) verseift.

Dhurrinsäure $C_{14}H_{18}O_9 = HO^1.C_6H_4^4.CH(CO_2H).O.C_6H_{11}O_5$. *B.* Aus Dhurrin durch Verseifung mit warmen Alkalien (D., H., *Chem. N.* **85**, 301). — Wird durch verdünnte Salzsäure in p-Oxymandelsäure und d-Glykose gespalten.

36. *Digitalis-Glykoside (*S. 580—582*). Die aus den Samen der Digitalis purpurea gewonnenen Glykoside bestehen mindestens zur Hälfte aus Digitonin (S. 436). Sie enthalten ferner „Digitalinum verum" (S. 436) und Digitaleïn (S. 436) (KILIANI, *Ar.* **233**, 307;

237, 461); nach Cloetta (*A. Pth.* **45**, 445) auch Digitoxin (S. 438) (vgl. dagegen: K., *Ar.* **233**, 311; **234**, 277, 489).

In den Blättern findet sich weder Digitonin noch Digitalinum verum (K., *Ar.* **233**, 311; **235**, 425). Sie enthalten die Glykoside: Digitoxin, Digataleïn und Digitophyllin (S. 439) (K., *Ar.* **235**, 426; **237**, 465; vgl. auch: Keller, *C.* **1897** I, 1211).

Nachweis der Digitalis-Glykoside und ihrer Spaltungsproducte durch Färbungen mit eisenchloridhaltigem Eisessig + conc. Schwefelsäure („Keller'sche Reaction") oder mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure: Ke., *C.* **1896** I, 132; Ki., *Ar.* **234**, 273; *Fr.* **36**, 71.

Quantitative Bestimmung: Ke., *C.* **1897** I, 1211; vgl. dagegen Ki., *Ar.* **235**, 425.

* **Digitaleïn** (*S. 580*). *Das im Hptw. Bd. III, S. 580, Z. 20—9 v. u. beschriebene Präparat scheint ein mit Spuren von Digitoxin* (S. 438) *und Digitalin* (vgl. unten) *verunreinigtes Digitonin* (s. u.) *gewesen zu sein* (Keller, *C.* **1897** I, 1211).

* **Digitalin von Nativelle** (*S. 580—581*) *ist als Gemenge erkannt worden; der Hauptbestandtheil ist Digitonin* (s. u.) (vgl. Kiliani, *Ar.* **230**, 250).

„Digitaline cristallisée" von Arnaud, *C. r.* **109**, 679, 701. Blättchen. Schmelzp.: 243—246°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und heissem Alkohol, löslich in heissem Benzol. Giebt bei der Spaltung Digitoxose (Ki., *B.* **31**, 2463).

Ist dem Digitoxin (S. 438) sehr ähnlich, vielleicht damit identisch (Ki., *Ar.* **234**, 487; *B.* **31**, 2462).

* **Digitaleïn von Schmiedeberg** (*S. 581, Z. 11 v. o.*). *Das von Schmiedeberg erhaltene Präparat war nicht einheitlich* (vgl. Ki., *Ar.* **230**, 251). *V.* In den Blättern und Samen von Digitalis purp. — *Darst.:* Ki., Windaus, *Ar.* **237**, 459. — Weisse, in Chloroform, Aether und Benzol sehr wenig lösliche, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Masse. Die wässerigen Lösungen des Glykosids werden nach einiger Zeit sauer. Ist ein Herzgift.

* **Digitalin von Schmiedeberg, „Digitalinum verum"** $C_{35}H_{56}O_{14}$ (?) (*S. 581, Z. 11 v. o.*) (Ki., *B.* **31**, 2461). *V.* In den Digitalissamen, nicht aber in den Digitalisblättern (Ki., *Ar.* **233**, 307; **235**, 425; vgl. auch: Cloetta, *A. Pth.* **41**, 421; **45**, 445). — *Darst.* Aus Digitalinum pur. pulv. germanic. siehe: Ki., *Ar.* **233**, 309; vgl. auch: Ki., *B.* **34**, 3561. — Amorphes, weisses Pulver. Sintert bei 210°, schmilzt unter Gelbfärbung gegen 217°. Quillt in Wasser auf. Löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 1000 Thln. Wasser und in ca. 100 Thln. 50%igem Alkohol. Heisser 80—90%iger oder absoluter Alkohol nehmen reichliche Mengen auf; aus conc. Lösungen scheidet sich beim Erkalten ein Brei von amorphen Körnern aus. In Aether und Chloroform ist Digitalin fast unlöslich. Schmeckt nur schwach bitter (Ki., *Ar.* **230**, 252). Wird erst bei höherer Temperatur hydrolysirt, wobei unter secundärer Wasserabspaltung Digitaligenin (s. u.), Glykose und Digitalose entstehen: $C_{35}H_{56}O_{14} = C_{22}H_{30}O_3 + C_6H_{12}O_6 + C_7H_{14}O_5$ (Ki., *B.* **31**, 2461).

Reactionen: Digitalin löst sich in conc. Salzsäure und in reiner conc. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe. Bei Abwesenheit von Nebenglykosiden bleibt Digitalin beim Uebergiessen mit 10%iger Kalilauge mindestens eine Minute lang weiss (Ki., *Ar.* **230**, 252). Eine Lösung in $FeCl_3$-haltigem Eisessig giebt bei der Unterschichtung mit conc. Schwefelsäure eine feurigrothe Zone (Keller, *C.* **1897** I, 1211). Digitalin färbt sich mit Fe_2O_3-haltiger Schwefelsäure erst goldgelb und löst sich dann mit rother Farbe, die bald in Rothviolett übergeht (Ki., *Ar.* **234**, 274). Giebt mit einer warmen Lösung von 0,5 g seleniger Säure in 100 g conc. Schwefelsäure blauviolette, dann braune Färbung (Mecke, *C.* **1899** II, 684).

Digitaligenin $C_{28}H_{32}O_3$ oder $C_{22}H_{30}O_3$ (Kiliani, *B.* **31**, 2460). *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Digitalinum verum (s. o.) mit 8 Thln. 50%igem Alkohol und 2 Thln. Salzsäure (D: 1,19) im Wasserbade (Ki., *Ar.* **230**, 254). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 210—212°. Wird beim Reiben elektrisch. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Giebt mit reiner Schwefelsäure Gelbfärbung, mit englischer Schwefelsäure Blaurothfärbung. Giebt mit Fe_2O_3-haltiger Schwefelsäure dieselbe Reaction wie Digitalinum verum (Ki., *Ar.* **234**, 274). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Toxigenon (S. 439) (Ki., *B.* **31**, 2460; **32**, 2199).

* **Amorphes Digitonin von Schmiedeberg** $C_{27}H_{46}O_{14}$? (*S. 581, Z. 11 v. o.*). Giebt mit Magnesiumsulfat und Ammoniumsulfat weisse Fällungen. Beim Erwärmen mit conc. Salzsäure entsteht eine violette Lösung. Giebt die Keller'sche Reaction (vgl. oben) (Cloetta, *A. Pth.* **45**, 442).

* **Krystallisirtes Digitonin** (*S. 581, Z. 19 v. o.*) $C_{28}H_{47}O_{14} + H_2O$ (im Vacuum über H_2SO_4) (Cl., *A. Pth.* **45**, 438), $C_{54}H_{92}O_{28}$ (Edinger, *B.* **32**, 341). Zur Darstellung vgl.: Kiliani, *Ar.* **231**, 460. — Giebt keine Rothfärbung beim Erwärmen mit conc. Salzsäure und keine Keller'sche Reaction (vgl. oben), auch keinen Niederschlag mit $MgSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$, ist also nicht identisch mit dem amorphen Digitonin (s. o.) (Cl., *A. Pth.* **45**, 435).

***Digitogenin** (*S. 581*). Formel: $C_{30}H_{48}O_6$, $C_{30}H_{50}O_6$ oder $C_{31}H_{52}O_6$ (KILIANI, WINDAUS, *B.* **32**, 2202; vgl. EDINGER, *B.* **32**, 341). *B.* Beim Erhitzen von krystallisirtem Digitonin (S. 436) mit alkoholischer Salzsäure: KI., *Ar.* **230**, 262. — *Darst.*: KI., MERCK, *B.* **34**, 3562. — Durch Einwirkung von Zinkstaub und H_2SO_4 auf eine Eisessiglösung des Digitogenins entsteht die Verbindung $C_{30}H_{50}O_7$ (s. u.).

Verbindung $C_{30}H_{50}O_7$ (?). *B.* Durch 8-stdg. Kochen einer Lösung von 5 g Digitogenin (s. o.) in 250 g Eisessig mit 20 g Zinkstaub und 120 g Schwefelsäure (1:3) am Rückflusskühler (KI., M., *B.* **34**, 3563). — Farblose Nadeln (aus heissem Methylalkohol). Schmelzp.: 197—198°.

***Acetylderivat des Digitogenins** (*S. 581*) ist in Folge der neuen Digitogenin-Formel als **Diacetylderivat** zu formuliren (KI., W., *B.* **32**, 2203).

* **Digitogensäure** (*S. 581*). Die Bestimmung des Molekulargewichts in Alkohol ergab die Formel $C_{28}H_{44}O_8$ (EDINGER, *B.* **32**, 341). — *Darst.*: KILIANI, MERCK, *B.* **34**, 3564. — Liefert bei der Einwirkung von Salpetersäure (D: 1,52) zwei stickstoffhaltige Säuren $2C_{22}H_{28}O_8N_2.3H_2O$ oder $2C_{22}H_{30}O_8N_2.3H_2O$ und $C_{44}H_{64}O_{15}N.4H_2O$ (s. u.). Bei der Einwirkung von siedender, verdünnter Schwefelsäure auf Digitogensäure, gelöst in Eisessig, entstehen Gitonsäure (s. u.) und β-Digitogensäure (s. u.). Liefert beim Erhitzen in neutralisirter, wässeriger Lösung Digitosäure (S. 438) und β-Digitogensäure. Liefert bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ in alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur unter sofortigem Zusatz von überschüssigem Permanganat Digitsäure (S. 438). Durch Oxydation mittels $KMnO_4$ bei 100° in neutraler Lösung entsteht die Säure $C_9H_{14}O_4$ (vermuthlich $C_{18}H_{28}O_8$) (s. S. 438) (KI., M.; KI., *Ar.* **231**, 451). Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Desoxydigitogensäure (S. 438) (K., *Ar.* **231**, 455). Beim Erhitzen mit 10%iger Kalilauge entsteht Digitosäure und Hydrodigitosäure (S. 438) (KI., *Ar.* **231**, 457). Verändert sich beim Erhitzen auf 105—110° unter Gewichtsverlust; beim kurzen Erhitzen auf 160° entstehen im Wesentlichen Digitosäure und β-Digitogensäure (KI., W., *B.* **32**, 2203). — $Mg.C_{28}H_{42}O_8$. Krystallaggregate aus Alkohol. — $Cd.C_{28}H_{42}O_8 + H_2O$. — Kupfersalz. Hellblauer Niederschlag. In Aether mit grünblauer Farbe löslich.

***Digitogensäure-α-Oxim** (*S. 581, Z. 21 v. u.*). Zusammensetzung: $C_{28}H_{45}O_8N$ (KI., M., *B.* **34**, 3569). — *Magnesiumsalz. Zusammensetzung: $Mg.C_{28}H_{43}O_8N.5H_2O$ (KI., M.).

S. 581, Z. 21 v. u. statt: „170°" lies: „175°".

Digitogensäure-β-Oxim $C_{28}H_{45}O_8N$ [stereoisomer mit dem α-Oxim (s. o.)?]. *B.* Wurde einmal bei der Oximirung der Digitogensäure (s. o.) erhalten (KI., M., *B.* **34**, 3570). — Prismen. Schmelzp.: 105°.

Acetyldigitogensäure $C_{30}H_{46}O_9.H_2O = C_{28}H_{43}O_8(C_2H_3O).H_2O$. *B.* Aus Digitogensäure (s. o.) und Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur (KI., M., *B.* **34**, 3568). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol), die bei 162—165° erweichen. Löslich in Aceton und Aether, schwerer löslich in Benzol.

Stickstoffhaltige Säure I aus Digitogensäure $2C_{22}H_{28}O_8N_2.3H_2O$ oder $2C_{22}H_{30}O_8N_2.3H_2O$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure (D: 1,52) auf Digitogensäure (s. o.) neben einer zweiten stickstoffhaltigen Säure $C_{44}H_{64}O_{15}N.4H_2O$ (s. u.) (KI., M., *B.* **34**, 3565). — Krystalle. Beginnt bei 225° unter Gelbfärbung zu sintern, schmilzt bei ca. 242° unter Aufschäumen. Ziemlich schwer löslich in Chloroform, Benzol und kaltem Alkohol, leichter in Methylalkohol, Aceton, Aether und Eisessig. — $Ba.C_{22}H_{26}O_8N_2.8H_2O$ oder $Ba.C_{22}H_{28}O_8N_2.8H_2O$. Krystalle, die sich beim Erhitzen unter Versprühen zersetzen.

Stickstoffhaltige Säure II aus Digitogensäure $C_{44}H_{64}O_{15}N.4H_2O$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure (D: 1,52) auf Digitogensäure (s. o.) neben einer stickstoffhaltigen Säure $2C_{22}H_{28}O_8N_2.3H_2O$ oder $2C_{22}H_{30}O_8N_2.3H_2O$ (s. o.) (KI., M., *B.* **34**, 3565). — Nadeln, die bei 220° gelb, bei 250° schwarz werden, bei 261—263° schmelzen. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Methylalkohol, Aceton und Aether, weniger leicht in Salzsäure, sehr wenig in Wasser. — $Zn_2.C_{44}H_{60}O_{15}N + 8$ oder $9H_2O$. Krystalle, die in heissem Wasser schwerer löslich sind, als in kaltem Wasser.

β-Digitogensäure $C_{28}H_{44}O_8$. *B.* Neben Digitosäure (S. 438) beim kurzen Erhitzen von Digitogensäure (s. o.) auf 160° (KI., WINDAUS, *B.* **32**, 2204). Durch 1½-stdg. Kochen von 2 g Digitogensäure, gelöst in 20 g Eisessig, mit 20 g verdünnter Schwefelsäure (1:6) am Rückflusskühler neben Gitonsäure (s. u.) (KI., M., *B.* **34**, 3571). Durch 3-stdg. Erhitzen einer Lösung von 5 g Digitogensäure in der äquivalenten Menge $^1/_{10}$-Normalkalilauge, im Wasserbade (neben Digitosäure) (KI., M.). — Prismen (aus 50%igem Alkohol). Schmelzpunkt (scharf): 95° (unter Aufschäumen). Leicht löslich in absolutem, schwer in 50%igem Alkohol, etwas löslich in heissem Wasser. Bleibt bei mehrstündigem Kochen mit überschüssiger, 10%iger Kalilauge unverändert.

Gitonsäure $C_{26}H_{44}O_6$ oder $C_{26}H_{46}O_6$. *B.* Durch 1½-stdg. Kochen von 2 g Digitogensäure (s. o.), gelöst in 20 g Eisessig, mit 20 g verdünnter Schwefelsäure (1:6) am Rück-

flusskühler, neben β-Digitogensäure (S. 437) (Kı., M., *B.* **34**, 3571). — Weisse Krystalle. Erweicht gegen 220° unter Rothfärbung, schmilzt gegen 227°. — $Mg.C_{26}H_{42}O_6$ oder $Mg.C_{26}H_{44}O_6$. Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser.

*Oxydigitogensäure (*S. 581*). Formel: $C_{28}H_{42}O_9$. Ist eine dreibasische Säure (Kı., W., *B.* **32**, 2205).

Desoxydigitogensäure $2C_{14}H_{22}O_3 + H_2O$. *B.* Bei der Reduction von Digitogensäure (S. 437) mit Natriumamalgam (Kı., *Ar.* **231**, 455). — Krystalle. Färbt sich gegen 230° gelblich, erweicht gegen 240°.

Digitosäure $C_{26}H_{42}O_7$ oder $C_{27}H_{44}O_7$. *B.* Beim Erhitzen von Digitogensäure (S. 437) mit 10%iger Kalilauge (Kı., *Ar.* **231**, 457). Durch 3-stdg. Erhitzen einer Lösung von 5 g Digitogensäure in der äquivalenten Menge $^1/_{10}$ Normalkalilauge im Wasserbade (neben β-Digitogensäure, S. 437) (Kı., M., *B.* **34**, 3573). Durch kurzes Erhitzen von Digitogensäure auf 160° (neben β-Digitogensäure) (Kı., W., *B.* **32**, 2204). — Krystalle. Schmelzpunkt: 210°. — $Mg.C_{27}H_{42}O_7$. Dichte Wärzchen (Kı., M.). Wasserhaltiges Salz vgl.: Kı., *Ar.* **231**, 459.

Oxim $C_{27}H_{45}O_7N$. Blättchen. Erweicht bei 234°, schmilzt bei 244° (Kı., M., *B.* **34**, 3570).

Hydrodigitosäure $C_{13}H_{22}O_3$. Ueber die Molekulargrösse vgl.: E., *B.* **32**, 341. *B.* Beim Erhitzen von Digitogensäure (S. 437) mit 10%iger Kalilauge (Kı., *Ar.* **231**, 457). — Nadeln aus Alkohol. Erweicht bei 240°. — $Mg(C_{13}H_{21}O_3)_2 + 5H_2O$. Weisse Warzen.

Säure $C_9H_{14}O_4$ (vermuthlich $C_{18}H_{28}O_8$). *B.* Man behandelt die bei der Darstellung der Digitsäure (s. u.) erhaltenen Mutterlaugen in der Wärme mit alkalischem Permanganat (Kı., *Ar.* **231**, 451). Durch Oxydation von Digitogensäure (1 Thl., gelöst in der äquivalenten Menge $^1/_{10}$ Normalkalilauge), mit 200 Thln. 2,5%iger $KMnO_4$-Lösung bei 100° in einer Ausbeute von 5—10% (Kı., M., *B.* **34**, 3575). — Nädelchen. In kaltem Wasser merklich löslich. Erweicht bei 170°. — $K.C_9H_{13}O_4 + C_9H_{14}O_4 + 7H_2O$. Krystalle (aus Wasser + Aceton). Krystallisirt aus verdünntem Alkohol mit anderem Wassergehalt.

*Digitsäure $C_{10}H_{16}O_4$ (*S. 581*). Nach der Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol kommt der Verbindung die Formel $C_{20}H_{32}O_8$ zu (E., *B.* **32**, 341). — *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 Thl. Digitogensäure (S. 437) in 30 Thln. 10%iger Kalilauge und 70 Thln. Wasser auf einmal mit 70 Thln. einer 2,5%igen $KMnO_4$-Lösung, filtrirt nach eingetretener Entfärbung (etwa 46 Stunden), versetzt mit Salzsäure bis zum schwachen Auftreten der Tropäolinpapierreaction, bringt darauf den Kolben in Wasser, erhitzt dieses möglichst rasch zum Sieden und erhält es hierin 10 Minuten. Ausbeute: 25% (Kı., M., *B.* **34**, 3575).

*Digitoxin (*S. 582*). (Vgl. auch „Digitaline cristallisée“, S. 436). Zusammensetzung: $C_{34}H_{53}O_{11}$ (Kiliani, *B.* **31**, 2457). — *V.* In den Digitalisblättern (Kı., *Ar.* **233**, 311; Cloetta, *A. Pth.* **41**, 421). Hinsichtlich des Vorkommens in Digitalissamen s. S. 435—436. — *Darst.*: Kı., *Ar.* **233**, 312. — Krystallisirt aus 85%igem Alkohol mit Krystallwasser und schmilzt so bei 145—150°; aus einem Gemisch gleicher Volume $CH_3.OH$ und Chloroform krystallisirt es auf Zusatz von Aether in wasserfreien Krystallen, die bei 240° noch nicht geschmolzen sind. Löslich in ca. 2000 Thln. Wasser, leicht löslich in Chloroform (Laverman, *C.* **1897** I, 1252). Mit englischer Schwefelsäure tritt eine weinrothe Färbung auf. Löst sich in conc. Salzsäure mit gelber Farbe, die allmählich in Grün übergeht (Kı., *Ar.* **233**, 315). In $FeCl_3$-haltigem Eisessig gelöst und mit conc. Schwefelsäure unterschichtet, giebt es an der Berührungsstelle eine dunkle Zone; nach wenigen Minuten färbt sich der Eisessig indigoblau (Keller, *C.* **1897** I, 1211; vgl. Kı., *Ar.* **234**, 276). Digitoxin ist durch Gerbsäure nicht fällbar (Kı., *Ar.* **234**, 483). Zerfällt durch Hydrolyse in Digitoxigenin (s. u.) und Digitoxose: $C_{34}H_{54}O_{11} + H_2O = C_{22}H_{32}O_4 + 2C_6H_{12}O_4$ (Kı., *B.* **31**, 2457). Bei der Einwirkung von wässerig-alkoholischer Natronlauge entsteht digitoxinsaures Natrium (s. u.) (Kı., *B.* **32**, 2199).

Digitoxinsäure $C_{34}H_{56}O_{12}$. *B.* Bei der Einwirkung von wässerig-alkoholischer Natronlauge auf Digitoxin (s. o.) oder Digitalin crist. (Adrian) (S. 436) (Kı., *B.* **32**, 2200). — Natriumsalz. Nädelchen. Physiologisch unwirksam (Boehm). — Calciumsalz $(C_{34}H_{55}O_{12})_2Ca + 3H_2O$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol).

*Digitoxigenin (*S. 582*). Zusammensetzung: $C_{22}H_{32}O_4$ (Kiliani, *Ar.* **234**, 484). Fe_2O_3-haltige Schwefelsäure, auf Digitoxigenin gegossen, färbt sich langsam roth und nimmt starke Fluorescenz an (Kı., *Ar.* **234**, 275, 486). Wird durch Stehen mit Alkohol und conc. Salzsäure in Anhydrodigitoxigenin (s. u.) übergeführt (Kı., *B.* **31**, 2458). Bei der Einwirkung von Natronlauge bildet sich Dixgeninsäure (S. 439) (Kı., *B.* **32**, 2197).

Anhydrodigitoxigenin $C_{22}H_{30}O_3$. *B.* Aus Digitoxigenin (s. o.) durch Stehen mit Alkohol und conc. Salzsäure unter Wasserabspaltung (Kı., *B.* **31**, 2458). — Farblose Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 215—220°. Zeigt mit eisenhaltiger, conc. Schwefelsäure

dieselbe Reaction wie die Muttersubstanz. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht Toxigenon (s. o.).

Dixgeninsäure $C_{22}H_{34}O_5$. *B.* Durch Erhitzen von Digitoxigenin (S. 438) mit wässerig-alkoholischer Natronlauge (KI., *B.* **32**, 2198). — Nadelbüschel, die bei 220—230° erweichen. — $Na.C_{22}H_{33}O_5 + H_2O$. Blätter.

Toxigenon $C_{20}H_{26}O_3$ oder $C_{19}H_{24}O_3$. *B.* Aus Anhydrodigitoxigenin (S. 438) durch Chromsäuremischung in Eisessig (KILIANI, *B.* **31**, 2459). Durch Oxydation von Digitaligenin (S. 436) mit CrO_3 (KI., *B.* **32**, 2199). — Hemimorphe, milchzuckerähnliche Krystalle (GROTH). Zersetzt sich ohne Schmelzpunkt zwischen 220° und 250°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Reagirt nicht mit eisenhaltiger conc. Schwefelsäure. Unlöslich in Soda- oder Kali-Lösung.

Digitophyllin $C_{32}H_{52}O_{10}$ (?). *V.* In den Digitalisblättern (KILIANI, *Ar.* **235**, 426). — Perlmutterglänzende Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 230—232° (Zersetzung). Löslich in Chloroform. Giebt die gleiche Farbenreaction mit eisenhaltiger Eisessigschwefelsäure wie Digitoxin (S. 438), ist jedoch in Lösungsmitteln weniger löslich wie letzteres. Bleibt bei kurzem Erwärmen mit 5%iger Salzsäure unverändert, spaltet mit conc. Salzsäure Zucker ab. Ist ein Herzgift.

Digitalis-Farbstoffe *s. S. 486.*

39. *Glykosid der Epheublätter (*S. 582*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. III, S. 593, Nr. 55 und Spl. Bd. III, S. 442.*

*S. 583, Z. 1 v. o. statt: „**1850**" lies: „**1860**".*

43. *Fustin (*S. 583—585*). Empirische Formel $C_{36}H_{28}O_{14}$?. Vgl.: A. G. PERKIN, *Soc.* **71**, 1196.

Glykosid des Fisetins (vgl. unten) $C_{36}H_{30}O_{16}$ (*wahrscheinlich nicht mit Fustin identisch*). *V.* Im Holz von Rhus rhodanthema (A. G. PERKIN, *Soc.* **71**, 1196). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 215—217° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung giebt mit $FeCl_3$ grüne Färbung, mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag, der in Essigsäure leicht löslich ist. Wird schwer durch Säuren hydrolysirt.

***Fisetin, 3,3',4'-Trioxyflavonol** $C_{15}H_{10}O_6$ = [Formelbild: HO·, O, C, OH, OH (?), C.OH, CO] (*S. 583—584*). *V.* Im Holz von Rhus rhodanthema (A. G. PERKIN, *Soc.* **71**, 1194). In den Stengeln von Rhus cotinus (P., *Soc.* **73**, 1016). — Monokaliumsalz $C_{15}H_9O_6K$. Aus alkoholischer Lösung von Fisetin und Kaliumacetat. Gelbe Nadeln. Etwas löslich in Alkohol (P., *Soc.* **75**, 441).

***1,3,3',4'-Tetraoxyflavon, Luteolin (Digitoflavon)** $C_{15}H_{10}O_6$ = [Formelbild: HO·, 3, 4, 2, 1, OH, O, C, CH, CO, 1', 2', 3', 4', 5', 6', OH, OH] (*S. 584*). *V.* In Färberginster (Genista tinctoria) (PERKIN, NEWBURY, *Soc.* **75**, 830). In den Digitalisblättern (FLEISCHER, *P. C. H.* **40**, 27; *B.* **32**, 1184; KILIANI, O. MAYER, *B.* **34**, 3577). — *B.* Durch mehrstündiges Kochen des 1,3,3'-Trimethoxy-4'-Aethoxyflavons (S. 440) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9), neben dem 3-Methyläther (s. u.) (DILLER, v. KOSTANECKI, *B.* **34**, 1452). Durch Kochen von 2,4,6,3',4'-Pentamethoxy-Benzoylacetophenon (S. 227) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (v. K., RÓZYCKI, TAMBOR, *B.* **33**, 3416). Neben anderen Producten, durch Kochen von 2,4,6-Trimethoxy-3',4'-Methylendioxy-Benzoylacetophenon (S. 227—228) oder 1,3-Dimethoxy-3',4'-Methylendioxyflavon (S. 440) mit conc. Jodwasserstoffsäure (v. K., R., T.). — *Darst.:* P., HORSFALL, *Soc.* **77**, 1314. — Krystallisirt mit $1H_2O$ aus Alkohol + viel siedendem Wasser. Schmelzpunkt des bei 150° getrockneten Productes: 328—329,5°. Durch Erhitzen mit starker Kalilauge entstehen Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614) und Acetobrenzkatechin (S. 108) (P., H.). — $Na.C_{30}H_{19}O_{12}$ (P., H., *Soc.*, **77**, 1323). — $K.C_{15}H_9O_6$. *B.* Beim Kochen von alkoholischer Luteolinlösung mit Kaliumacetat (P., H.).

*S. 584, Z. 20 v. u. statt: „**1886**" lies: „**1866**".*

Luteolin-3(?)-Methyläther $C_{16}H_{12}O_6 = (HO)(CH_3.O)C_9H_3O_2.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Neben Luteolin (s. o.), durch Kochen von 1,3,3'-Trimethoxy-4'-Aethoxyflavon (S. 440) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (D., v. K., *B.* **34**, 1452). — Glitzernde Blättchen (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 270°.

4'-Methyläther $C_{16}H_{12}O_6$ =

$$HO \cdot C_6H_2(HO) \cdot \langle O \cdot C.C_6H_3(OH)^{3'}(O.CH_3)^{4'} : CH \cdot CO \rangle$$

B. Durch Hydrolyse des Oxyapiinmethyläthers (S. 431) mit Salzsäure (D: 1,04) (Vongerichten, *B.* **33**, 2339). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 250°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt schwach grün. Löslich in Aetzalkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung schwarzbraun. Geht durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Luteolin (S. 439) über. Durch Kochen mit 35%iger Kalilauge entsteht Phoroglucin (Spl. Bd. II, S. 614) und eine bei 94—95° schmelzende Substanz (Acetoisovanillon?), welche sich mit $FeCl_3$ nicht färbt und beim Schmelzen mit KOH Protokatechusäure (Spl. Bd. II, S. 1027) liefert.

Dimethyläther $C_{17}H_{14}O_6 = C_{15}H_8O_4(O.CH_3)_2$. *B.* Aus 5 g Luteolin (S. 439), mit 3 g KOH in Methylalkohol gelöst, durch 12 g Methyljodid bei zweitägigem Kochen (P., H., *Soc.* **77**, 1321). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 224—225°. Giebt mit alkoholischer Kalilauge und Alkohol Isovanillinsäure (Spl. Bd. II, S. 1028).

Trimethyläther $C_{18}H_{16}O_6 = C_{15}H_7O_3(O.CH_3)_3$. *B.* Bei der Methylirung von Luteolin (S. 439); daneben entsteht die Verbindung $C_{19}H_{18}O_6$ (s. u.) (P., H., *Soc.* **77**, 1319). — Citronengelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 161—163°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in wässerigem Alkali. Durch Zersetzung mit alkoholischem Kali entstehen Veratrumsäure (Spl. Bd. II, S. 1028) und Phloroglucinmonomethyläther (Spl. Bd. II, S. 615).

Die im Hptw. Bd. III, S. 584, Z. 2 v. u. als **Tetramethyläther** *aufgeführte Verbindung* $C_{19}H_{18}O_6$ *ist wahrscheinlich* **Methylluteolintrimethyläther** $CH_3.C_{15}H_6O_3(O.CH_3)_3$ (P., H., *Soc.* **77**, 1316). — *B.* Durch Methyliren des 4'-Monomethyläthers (s. o.) (V., *B.* **33**, 2340). — Schmelzp.: 185—189° (V.). Natriumalkoholat färbt die alkoholische Lösung intensiv gelb. Giebt mit alkoholischer Kalilauge bei 160° Veratrumsäure (Spl. Bd. II, S. 1028) und wahrscheinlich Methylphloroglucinmonomethyläther (P., H.).

Acetylderivat des Methylluteolintrimethyläthers (s. o.) $C_{21}H_{20}O_7 = CH_3.C_{15}H_5O_2(O.CO.CH_3)(O.CH_3)_3$. *B.* Durch Acetyliren mittels Acetylchlorids (P., H., *Soc.* **77**, 1317). — Schmelzp.: 175—176° (P., H.). Die alkoholische Lösung fluorescirt bläulich (V., *B.* **33**, 2340).

Luteolintrimethylmonoäthyläther, 1,3,3'-Trimethoxy-4'-Aethoxyflavon $C_{20}H_{20}O_6$ =

$$CH_3.O \cdot C_6H_2(CH_3.O) \cdot \langle O \cdot C.C_6H_3(O.CH_3)(O.C_2H_5) : CH \cdot CO \rangle$$

B. Durch Eintragen von 2,4,6,3'-Tetramethoxy-4'-Aethoxy-Benzoylacetophenon (S. 227) in warme Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (Diller, v. Kostanecki, *B.* **34**, 1451). — Nadeln aus Xylol. Schmelzp.: 222—222,5°. In viel Alkohol mit bläulicher Fluorescenz löslich.

Tetraäthylluteolin. *B.* Neben dem Triäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 585), bei Einwirkung von C_2H_5J und KOH auf Luteolin (S. 439) (Herzig, *B.* **30**, 656). Aus dem Triäthyläther durch Einwirkung von C_2H_5J + KOH (H.). — Schmelzp.: 146—149°. Liefert beim Behandeln mit HJ Luteolin. Zersetzt sich beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge schon auf dem Wasserbade.

Dimethylmethylenäther des Luteolins, 1,3-Dimethoxy-3',4'-Methylendioxy-Flavon $C_{18}H_{14}O_6 = (CH_3.O)_2C_6H_2 < {O—C.C_6H_3 < {O \atop O} > CH_2 \atop CO.CH}$. *B.* Durch Eintragen von fein gepulvertem 2,4,6-Trimethoxy-3',4'-Methylendioxy-Benzoylacetophenon (S. 227—228) in heisse Jodwasserstoffsäure und kurzes Kochen (v. K., R., T., *B.* **33**, 3414). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.; 232°. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure gelb und giebt eine gelbe, grünlich fluorescirende Lösung. Die alkoholische Lösung fluorescirt schwach blauviolett. Bei längerem Kochen mit Jodwasserstoff entsteht Luteolin (S. 439), neben anderen Producten.

Acetylverbindung des Luteolintrimethyläthers $C_{20}H_{18}O_7 = C_{15}H_6O_2(O.CH_3)_3(O.C_2H_3O)$. *B.* Aus dem Trimethyläther (s. o.) durch Acetylchlorid (Perkin, Horsfall, *Soc.* **77**, 1319). — Farblose Prismen. Leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 156—158°.

Triacetylluteolin-4'-Methyläther $C_{22}H_{18}O_9 = C_{15}H_6O_2(O.CH_3)(O.CO.CH_3)_3$. *B.* Durch Acetyliren von Luteolin-4'-Methyläther (s. o.) (Vongerichten, *B.* **33**, 2340). Aus rohem Apigenin (vgl. S. 431) und Acetanhydrid neben Apigenin-Di- und -triacetat (Conti, Testoni, *G.* **31** I, 74). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 215° (C., T.); 195° (V.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

* **Tetraacetylluteolin** $C_{23}H_{18}O_{10} = C_{15}H_6O_2(O.CO.CH_3)_4$ (*S. 585, Z. 9 v. o.*). Nadeln. Erweicht bei 212°, schmilzt bei 220—222° (V., *B.* **33**, 2341). Schmelzp.: 222—224° (v. Kostanecki, Rózycki, Tambor, *B.* **33**, 3416).

Tribenzoylluteolin $C_{36}H_{22}O_9 = C_{15}H_7O_3(O.C_7H_5O)_3$. *B.* Aus Luteolin (S. 439) durch Benzoylchlorid + Alkali (Kiliani, O. Mayer, *B.* **34**, 3578). — Schmelzp.: 200—201°.

Tribenzoylluteolin-4'-Methyläther (vgl. S. 440) $C_{37}H_{24}O_9 = C_{15}H_6O_2(O.CH_3)(O.CO.C_6H_5)_3$. Nadeln. Schmelzp.: 235°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol (V., *B.* **33**, 2340).

* **Tetrabenzoylluteolin** $C_{43}H_{26}O_{10} = C_{15}H_6O_2(O.CO.C_6H_5)_4$ (*S. 585, Z. 12 v. o.*). *B.* Durch 1½-stdg. Erhitzen von Luteolin (S. 439) mit Benzoësäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 725) auf 150° (V., *B.* **33**, 2341; vgl. auch K., O. M., *B.* **34**, 3578). — Lockere Krystallmasse aus Benzol. Erweicht bei 130—140°, erstarrt dann wieder und schmilzt bei 200°.

Luteolintribenzolsulfonat $C_{33}H_{22}O_{12}S_3 = C_{15}H_7O_6(SO_2.C_6H_5)_3$. *B.* Durch Schütteln von Luteolin (S. 439) mit Benzolsulfochlorid und Sodalösung (Fleischer, *B.* **32**, 1187). — Nädelchen (aus Chloroform + Aether). Schmelzp.: 189°.

47. *Gentiopikrin, Enzianbitter

(*S. 585*). *Darst.* Frisch geschnittene Enzianwurzel wird in siedenden Alkohol gebracht und giebt an diesen den Bitterstoff ab (Bourquelot, Hérissey, *C. r.* **131**, 113). — $[\alpha]_D$: —196° (in 2%iger wässeriger Lösung).

48. *Gerbsäuren

(*S. 585—591*). Klassification der Gerbsäuren vgl.: Kunz-Krause, *C.* **1897** II, 1176.

1) ***Chinagerbsäure** (*S. 585—586*). Giebt die „Keller-Kiliani'sche Reaction", indem beim Lösen in eisenoxydhaltiger Schwefelsäure eine rothviolette Färbung entsteht oder indem beim Ueberschichten der Chinagerbsäurelösung in eisenoxydhaltigem Eisessig über eisenhaltige Schwefelsäure ein brauner bald violettroth werdender Ring entsteht, dessen Färbung allmählich auf die ganze Schwefelsäure übergeht (Beitter, *Ar.* **235**, 138).

3) ***Eichengerbsäure** (*S. 586—590*).

S. 587, Z. 18 v. o. statt: „$C_{34}H_{30}O_{47}$" *lies*: „$C_{34}H_{30}O_{17}$".

***Anhydrid, Phlobaphen** $C_{34}H_{30}O_{17}$ (*S. 587, Z. 35 v. o.*) (Tanninanhydrid). *V.* Im Kamm und in den Kernen der Weintraube (Girard, Lindet, *Bl.* [3] **19**, 583).

Phlobaphen aus Traubensaamen. *Darst.* Wird aus dem conc. wässerigen Extract durch HCl niedergeschlagen (Sostegni, *G.* **29** I, 143). — Feucht löslich in Alkohol, Wasser und Aether, trocken nur noch löslich in Glycerin. Färbt sich beim Trocknen roth. Liefert bei der Spaltung mit KOH Brenzkatechin (Spl. Bd. II, S. 545) und vielleicht Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614). Bildet mit Brom ein Bromid.

4a) **Fabianagerbsäure** (Fabianaglykotannoïd). *Darst.* Aus der Fabiana imbricata durch mehrmaliges Auskochen der vorher durch Extraction mit Chloroform vom Fabianaresen (S. 422), Fett, Wachs und der Chrysatropasäure (S. 429) befreiten Blätter mit Wasser (Kunz-Krause, *Ar.* **237**, 29). — Hellgelbes, äusserst hygroskopisches Pulver. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, sehr wenig in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Verdünnte Lösungen geben mit $FeCl_3$ eine russisch-grüne Färbung, die auf Zusatz von Soda in Blutroth übergeht. Auf Zusatz von Alkali färbt sich die wässerige Lösung intensiv und beständig goldgelb. — Bleisalz. Hochgelbes, amorphes Pulver.

5) ***Filixgerbsäure** (*S. 590*) $C_{82}H_{76}O_{38}N_2 = C_{76}H_{61}O_{30}N_2.O.C_6H_{11}O_5 + 2H_2O$. *Darst.* Man löst Filixextract in der 5-fachen Menge 10%igem Alkohol, versetzt das erhaltene Filtrat mit Bleizuckerlösung bis zur beginnenden Trübung und filtrirt. Dann fällt man das Filtrat mit Bleiacetatlösung und zerlegt den Niederschlag mit H_2S. Aus dem durch Eindampfen conc. Filtrat scheidet sich die Filixgerbsäure als rothbraunes Pulver ab. (Ausbeute 5—6%) (Reich, *Ar.* **238**, 650). — Leicht löslich in verdünntem Alkohol, schwer in warmem Wasser, sehr wenig in Petroleumäther, Aether, Benzol und Chloroform. Verliert bei 100° Wasser. Besitzt sechs durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome. Wird durch Permanganat oder Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. — $Mg_3.C_{82}H_{70}O_{38}N_2$. Violettrothes Pulver. Amorph. — $Ca_3.C_{82}H_{70}O_{38}N_2$. Rothbraunes, amorphes Pulver. — $Ba_3.C_{82}H_{70}O_{38}N_2$. Rothbraunes, amorphes Pulver.

Aethyläther aus Filixgerbsäure $C_{78}H_{66}O_{31}N_2 = C_{76}H_{61}O_{30}N_2.O.C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Filixgerbsäure mit alkoholischer Salzsäure, wobei Zucker abgespalten wird (R., *Ar.* **238**, 664). — Rothes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser. Hat sechs durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome. Wird durch Chlor in die Verbindung $C_{76}H_{48}O_{30}N_2Cl_{12}$ (S. 442) übergeführt. — $Mg_3.C_{78}H_{58}O_{30}N_2$. Violettes, amorphes Pulver. — $Ca_3.C_{78}H_{58}O_{30}N_2$. Violettes, amorphes Pulver.

Tribenzoylfilixgerbsäure $C_{103}H_{88}O_{41}N_2 = C_{82}H_{73}O_{38}N_2(C_6H_5.CO)_3$. Fleischfarbenes Pulver. Unlöslich in Alkalicarbonat, schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln (R., *Ar.* **238**, 657).

Chlorderivat aus Filixgerbsäure $C_{76}H_{48}O_{30}N_2Cl_{12}$ (?). *B.* Man leitet Chlor in eine Lösung von Filixgerbsäure in 2%iger Kalilauge (REICH, *Ar.* **238**, 660). — Gelber Niederschlag.

Bromfilixgerbsäure $C_{82}H_{64}O_{38}N_2Br_{12}$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf die in 2%iger Kalilauge gelöste Säure (R., *Ar.* **238**, 657). — Orangerothes Pulver.

7a) **Kaffeegerbsäure** *s. Hptw. Bd. II, S. 2071 u. Spl. Bd. II, S. 1216.*

51. *Glycyrrhizinsäure (*S. 591—592*). In reinem destillirten Wasser löslich, in schwefelsäurehaltigem Wasser unlöslich (HAFNER, *C.* **1900** II, 501). — Bestimmung: H., *P. C. H.* **40**, 708; ZETZSCHE, *P. C. H.* **42**, 277.

53a. Glykosennin $C_{22}H_{18}O_8$. *V.* In den Sennesblättern (TSCHIRCH, HIEPE, *Ar.* **238**, 436). — Gelbes, amorphes Pulver. Sublimirt beim Erhitzen. Reducirt FEHLING'sche Lösung nach dem Kochen mit Schwefelsäure. Löslich in H_2SO_4 mit rother Farbe. Die erhitzte schwefelsaure Lösung in Wasser gebracht und mit NH_3 gesättigt, färbt sich violett.

53b. Glykotropäolin $C_{14}H_{18}O_9NS_2K + xH_2O = C_6H_5.CH_2.N:C(S.C_6H_{11}O_5)(O.SO_3K) + xH_2O$ (?). Glykosid der Kapuzinerkresse. Konnte bisher nicht isolirt werden. Seine Gegenwart in der Kresse wurde dadurch festgestellt, dass der wässerige Auszug der reifen Samen von Tropaeolum majus mit $AgNO_3$ einen dem Senfölsilbersulfat (Spl. Bd. I, S. 725) aus Sinigrin (S. 444) jedenfalls analog zusammengesetzten Niederschlag ($C_6H_5.CH_2.N:CS + Ag_2.SO_4$) giebt, welcher mit NH_3 eine Verbindung $C_6H_5.CH_2.N:C(S.Ag)(O.SO_3.Ag).2NH_3$ liefert (GADAMER, *Ar.* **237**, 117).

55. *Glykoside aus Epheublättern (*S. 593*).

S. 593, Z. 3 v. o. statt: „Vincent" lies „Vernet".

Hederin $C_{64}H_{104}O_{19}$. *V.* Im Epheu (HOUDAS, *C. r.* **128**, 1463). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 248°. α_D^{22}: + 16,27° in alkoholischer Lösung. Unlöslich in Wasser, Petroleumäther und Chloroform, sehr wenig löslich in Aether und Benzol, löslich in 54 Thln. 90%igem Alkohol von 18° C., in 6 Thln. siedendem 90%igen Alkohol, in 805 Thln. kaltem Aceton, in 333 Thln. siedendem Aceton. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Hederidin (s. u.), Hederose (Spl. Bd. I, S. 575) und Rhamnose (Spl. Bd. I, S. 104). Physiologische Wirkung: JOANIN, *C. r.* **128**, 1476.

Hederidin $C_{26}H_{40}O_4$. *B.* Aus Hederin (s. o.) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (H., *C. r.* **128**, 1464). — Rhombische Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 324°. Sublimirt bei höherer Temperatur. Löslich in 84 Thln. siedendem Alkohol.

56. *Helleboreïn (*S. 593*) $C_{37}H_{56}O_{18}$ (THÄTER, *Ar.* **235**, 419). *Darst.* Die vorher mit Alkohol extrahirte Wurzel von Helleborus niger (Entfernung von Helleborin, s. u.) wird mit Wasser angekocht. Der wässerige eingedampfte Extract wird mit Alkohol versetzt, worin sich Helleboreïn und 50% der Extractivstoffe lösen. Aus der nach eintägigem Stehen filtrirten Lösung wird Alkohol abdestillirt, worauf man den in Wasser gelösten Rückstand mit basischem Bleiacetat fällt. Das vom Niederschlag befreite Filtrat wird mit Na_2SO_4 entbleit, filtrirt und ziemlich verdünnt mit Tanninlösung gefällt. Der mit Alkohol gemischte Tanninniederschlag wird schliesslich durch Erwärmen (Wasserbad) mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem überschüssigen $Pb(OH)_2$ in Bleitannat und freies Helleboreïn zerlegt, welch letzteres durch Auskochen mit Alkohol und Eingiessen des conc. kalten alkoholischen Filtrats in viel Aether in weissen, sich rasch zusammenballenden Flocken gewonnen wird. Reinigung durch nochmaliges Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether und durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol (TH.). — Gelbliche, wenig hygroskopische Nädelchen, welche durch 1-stdg. Kochen mit 5%iger Salzsäure in d-Glykose, Essigsäure und Helleboretin (s. u.) zerfallen: $C_{37}H_{56}O_{18} + 5H_2O = C_{19}H_{30}O_5 + 2C_6H_{12}O_6 + 3C_2H_4O_2$ (TH., *Ar.* **235**, 416).

*S. 593, Z. 16 v. o. statt: „**133**" lies: „**135**".*

***Helleboretin** $C_{19}H_{30}O_5$ (*S. 593*). Löst sich in conc. Salpetersäure violett (TH., *Ar.* **235**, 420).

57. *Helleborin (*S. 593*) $(C_6H_{10}O)_x$ (THÄTER, *Ar.* **235**, 423). *Darst.* Der ätherische Auszug der Wurzel von Helleborus niger wird vom Aether befreit, und die grünlichbraune

Masse mit Petroleumäther extrahirt (Entfernung von Fetten). Der harzige Extractionsrückstand wird dann mit kaltem Aceton behandelt, worin Helleborin unlöslich ist, während Harze und Farbstoffe in Lösung gehen. Das rohe Helleborin wird mit Aceton gewaschen und aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt. Ausbeute sehr gering (TH., *Ar.* **235**, 423).

***Helleboresin** (*S. 593*). Die Formel $C_{30}H_{38}O_4$ ist noch zweifelhaft, vgl.: TH., *Ar.* **235**, 424.

58. *Hesperidin (*S. 593—594*). *V.* Im Zellsaft der jüngeren Früchte von Citrus vulgaris Risso (BIERMANN, *Ar.* **235**, 23).

***Hesperitin** (*S. 594*) $C_{32}H_{28}O_{12}$ (die Verdoppelung der Formel wird aus der Zusammensetzung der Alkalisalze abgeleitet) (PERKIN, *Soc.* **73**, 1037). — $Na.C_{32}H_{27}O_{12}$. — $K.C_{32}H_{27}O_{12}$. Kleine Tafeln. Unlöslich in kaltem Wasser. — Verbindungen mit Alkaliacetaten: $C_{32}H_{28}O_{12}.C_2H_3O_2Na$. — $C_{32}H_{28}O_{12}.C_2H_3O_2K$. Farblose Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser, durch heisses Wasser zersetzlich.

Acetylhesperitin $C_{44}H_{40}O_{18} = C_{32}H_{22}O_{12}(C_2H_3O)_6$. *B.* Durch Kochen von Hesperitin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (P., *Soc.* **73**, 1034). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 127—129°.

59. *Jalapin (*S. 594—595*). Constitution: Tris-α-Methyläthylessigester der Jalapinsäure $C_{49}H_{90}O_{23} = C_{34}H_{63}(C_5H_9O)_3O_{20}$ (KROMER, *Ar.* **239**, 384). Bei der Einwirkung von $Ba(OH)_2$ entsteht Methyläthylessigsäure (Spl. Bd. I, S. 154), Tiglinsäure (Spl. Bd. I, S. 194), Jalapinsäure (s. u.), α-Methyl-β-Oxybuttersäure (Hptw. Bd. I, S. 568) und deren Esteranhydrid sowie eine syrupöse Säure, welche ein mit Wasser krystallisirendes Baryumsalz $Ba.C_{10}H_{18}O_6$ liefert (KR., *C.* **1895 II**, 449; *Ar.* **239**, 373).

Pentaacetyljalapin $C_{59}H_{100}O_{28} = C_{34}H_{58}(C_5H_9O)_3(CH_3.CO)_5O_{20}$. *B.* Durch Erhitzen von Jalapin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf 135° (KR., *Ar.* **239**, 385). — Gelbe, amorphe Masse. In Löslichkeit und physikalischen Eigenschaften dem Jalapin gleichend.

***Jalapinsäure** (*S. 595*). Constitution: Glykosidojalapinolsäure $C_{34}H_{66}O_{20}$ (KROMER, *Ar.* **239**, 384). — Sintert bei 155—165°. Schmilzt bei 208°. Löslich in heissem absoluten Alkohol, unlöslich in Aether und Petroleumäther. $[\alpha]_D$: —28,95° bis —29,6° (KR., *C.* **1895 II**, 449).

Dekaacetyljalapinsäure $C_{54}H_{86}O_{30} = C_{34}H_{56}(CH_3.CO)_{10}O_{20}$. *B.* Durch Erhitzen von Jalapinsäure (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat auf 135° (KR., *Ar.* **239**, 386). — Hellgelbe, amorphe Masse. Unlöslich in Wasser.

***Jalapinolsäure** $C_{16}H_{30}O_3$ (*S. 595*). Einwirkung von HBr: HÖHNEL, *C.* **1897 I**, 419. *Ueber Jalapinolsäure aus „falschem Jalapenharz" s. Spl. Bd. I, S. 233.*

60. *Indikan (*S. 595—596*). SCHUNCK (*Chem. N.* **82**, 176) bezeichnet sein amorphes *Indikan, bei dessen Bereitung höhere Temperatur und Wirkung starker Agentien vermieden war, als α-Indikan, das krystallisirte Indikan von HOOGEWERF und V. D. MEULEN (s. u.) dagegen, welches er als ein Umwandlungsproduct des α-Indikans betrachtet, als β-Indikan.

Ueber die Constitution des Indikans vgl.: MARCHLEWSKI, RADCLIFFE, *C.* **1898 II**, 203. Ueber die Art des Vorkommens in den Indikanpflanzen siehe: MOLISCH, *C.* **1899 II**, 482. Nach HAZEWINKEL (*Ch. Z.* **24**, 409) liefert Indikan unter der Einwirkung eines in der Indigofera vorkommenden Enzyms („Indimulsin") neben d-Glykose Indoxyl (Spl. Bd. II, S. 944).

Krystallisirtes Indikan, β-Indikan $C_{14}H_{17}O_6N + 3H_2O$ (HOOGEWERF, V. D. MEULEN, *R.* **19**, 166). *Darst.* Aus den Blättern von Polygonum tinctorium und Indigofera leptostachya durch Wasser (H., M.). — Rhombische (SCHROEDER VAN DER KOLK) Krystalle. Schmelzpunkt: 51°. Verliert das Wasser über H_2SO_4 und schmilzt dann bei 100—102°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol und Aceton, schwer in Aether, Benzol, Chloroform und CS_2. Linksdrehend in wässeriger Lösung.

61a. Kakaonin. Glykosid in frischen Früchten von Theobroma Kakao. Wird durch siedende, verdünnte Schwefelsäure in Kakaoroth, Glykose (6 Mol.-Gew.) und Theobromin (1 Mol.-Gew.) (Hptw. Bd. III, S. 954) gespalten. Dieselbe Spaltung bewirkt auch ein in den frischen Früchten vorhandenes Ferment (SCHWEITZER, *C.* **1898 II**, 217).

61b. Kolanin. Glykosid, in frischen Kolanüssen. Wird durch verdünnte, siedende Schwefelsäure (sowie auch durch ein in den Nüssen vorhandenes Ferment) in Kolaroth,

Glykose (3 Mol.-Gew.) und ein Gemisch von 80% Kaffeïn (Hptw. Bd. III, S. 957) und 20% Theobromin (1 Mol.-Gew.) (Hptw. Bd. III, S. 954) gespalten (SCHWEITZER, *C.* **1898** II, 217).

64a. Lotusin (Lotoflavinäther des Maltosecyanhydrins) $C_{28}H_{31}O_{16}N$ = $C_{11}H_{21}O_{10}.CH.O$ (CN) [Strukturformel mit O, OH, OH, OH, CO]. *V.* In dem Saft von Lotus Arabicus (DUNSTAN, HENRY, *C.* **1901** II, 593). — Gelber, krystallinischer Körper. Säuren bewirken hydrolytische Spaltung, es entstehen d-Glykose, Blausäure und Lotoflavin (Spl. zu Bd. III, S. 737). Alkali wirkt ein unter Bildung von NH_3 und Lotusinsäure $C_{28}H_{32}O_{18}$ (s. u.).

Lotusinsäure $C_{28}H_{32}O_{18}$. *B.* Aus Lotusin und wässerigem Alkali (D., H., *C.* **1901** II, 593). — Einbasische Säure. Wird durch verdünnte Säuren in Lotoflavin, d-Glykose und Glykoheptonsäure (Hptw. Bd. III, S. 849) gespalten.

66a. Maclayin $C_{17}H_{32}O_{10}$. *V.* In den Neu-Guinea-Nüssen (den Samen von Illipe Mac Clayana) (SPIEGEL, *Ch. Z.* **20**, 970). — *Darst.* Man extrahirt die zerkleinerten, bei gelinder Wärme getrockneten und entfetteten Kerne mit heissem Alkohol, nimmt den beim Verdunsten bleibenden Rückstand in absolutem Alkohol auf und fällt mit Aether. — Schneeweisse Flocken, an der Luft zu wasserhellem Syrup zerfliessend, im Exsiccator zu porzellanartiger Masse eintrocknend. Sintert unter Bräunung oberhalb 158°, ist klar geschmolzen bei 165°. Kaum löslich in Aether, Essigäther, Aceton und Chloroform, schwer in siedendem Aethyl- und Amyl-Alkohol. Starkes Gift. Conc. Schwefelsäure färbt orangeroth, löst mit derselben Farbe, die allmählich in schönes Rosenroth übergeht, durch $K_2Cr_2O_7$ dunkler, mehr violett wird. Conc. Salpetersäure löst auch beim Erwärmen ohne Färbung. Liefert Acetyl- und Benzoyl-Verbindungen. Bei Erhitzen der wässerigen Lösung mit verdünnter Salzsäure spaltet es sich in d-Glykose und Maclayetin (s. u.).

Maclayetin $C_{11}H_{18}O_4$. *B.* Bei der Spaltung von Maclayin mit verdünnter Salzsäure (SP., *Ch. Z.* **20**, 970). — Hinterbleibt aus Alkohol als zäher Syrup, im Exsiccator zu bröckeliger, amorpher Masse eintrocknend. Schmelzp.: 209—210°. Unlöslich in Wasser, bildet mit Barythydrat ein leicht lösliches Salz von neutraler Reaction. Die bei der Darstellung zuerst erhaltenen amorphen Flocken schmelzen bei 257°, enthalten vermuthlich 2 Wasserstoffatome mehr, die bei der weiteren Verarbeitung aboxydirt werden: $C_{11}H_{20}O_4 + O = H_2O + C_{11}H_{18}O_4$ (?).

70. *Myronsäure $C_{10}H_{19}O_{10}NS_2$ (*S. 598—599*).

*Myronsaures Kalium, Sinigrin $C_3H_5N{:}C(O.SO_3K)(S.C_6H_{11}O_5) + H_2O$ (*S. 598 bis 599*). *V.* In der Meerrettigwurzel (GADAMER, *Ar.* **235**, 580). — *Darst.* Grob gepulverter, schwarzer Senfsamen wird mit dem $1^1/_2$-fachen Gewicht 85—90%igem Alkohol zweimal ausgekocht und abgepresst, wodurch harzige Extractivstoffe und ein Theil Sinigrin gelöst werden. Die wieder getrockneten und zerriebenen Presskuchen werden 12 Stunden mit dem dreifachen Gewicht kaltem Wasser macerirt, abgepresst und nochmals mit dem doppelten Gewicht Wasser behandelt. Die sauer reagirenden Auszüge neutralisirt man mit $BaCO_3$ und dampft im Vacuum zum dünnen Syrup ein. Letzterer wird zweimal mit siedendem 85—90%igen Alkohol behandelt, wodurch schleimige Stoffe gefällt werden. Das Filtrat wird wieder wie oben eingedampft, und der Verdampfungsrückstand entweder in flachen Schalen zum Auskrystallisiren des Sinigrins hingestellt oder aber mit 94%igem Alkohol ausgekocht. Ausbeute: 1,3% (G., *Ar.* **235**, 47). — Schmelzp.: 126—127°. Drehungsvermögen einer wässerigen Lösung vom spec. Gewicht d = 1,0193: $[\alpha]_D$: — 15° 13′ bis — 15° 43′. Spaltet im Vacuum bei einer 98,5° nicht übersteigenden Temperatur ohne Zersetzung $1H_2O$ ab. Die *Spaltung durch das Ferment Myrosin findet demnach unter Aufnahme von 1 Mol. H_2O statt: $C_{10}H_{16}O_9NS_2K + H_2O = C_3H_5N{:}CS + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$ (G., *Ar.* **235**, 48). Wird durch kalte $BaCl_2$-Lösung nicht verändert, bei längerem Kochen jedoch zerfällt es vollständig wie folgt: $C_{10}H_{16}O_9NS_2K + BaCl_2 + H_2O = BaSO_4 + S + KCl + C_3H_5.CN + C_6H_{12}O_6 + HCl$. — $C_3H_5.CN + HCl + 2H_2O = NH_4Cl + C_3H_5.CO_2H$ (Crotonsäure, Spl. Bd. I, S. 189) (G., *Ar.* **235**, 73). {Mit $AgNO_3$ entsteht, nach einigen Minuten ein weisser,} krystallinischer Niederschlag $C_4H_5O_4NS_2Ag_2 + H_2O$ ($C_{16}H_{16}O_9NS_2K + 2AgNO_3 + H_2O = C_4H_5O_4NS_2Ag_2 + C_6H_{12}O_6 + KNO_3 + HNO_3$) (G., *Ar.* **235**, 64). Mit essigsaurem Phenylhydrazin wird Traubenzucker abgespalten und Phenylglykosazon (Hptw. Bd. IV, S. 791) gebildet (G., *Ar.* **235**, 82).

71. *Ononin (*S. 599*). Zusammensetzung: $C_{25}H_{26}O_{11}$ (vgl. HEMMELMAYR, *M.* **23**, 148). *V.* In den in Weingeist schwerer löslichen Antheilen der Ononis-Glykoside (H., *M.* **23**,

140). — Farblose, nadelförmige Krystalle aus Wasser. Sintert bei 204° und ist bei 210° geschmolzen. In Wasser ziemlich löslich. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure und Braunstein kirschroth. Giebt bei kurzem Kochen mit Barytwasser Onospin (s. u.), bei längerem Ononetin (s. u.). Durch heisse, verdünnte Schwefelsäure entsteht Formononetin (s. u.) neben Zucker. Ist in der Wurzel wahrscheinlich als eine wasserärmere Substanz vorhanden, denn seine Löslichkeit nimmt bei längerem Kochen mit Wasser sehr zu.

*__Formononetin__ (*S. 599*). Zusammensetzung: $C_{19}H_{14}O_5 = C_{17}H_9(O.CH_3)(OH)(O.CHO):O$. *Darst.:* HEMMELMAYR, *M.* **23**, 143. — Mikroskopische Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 265°. Sublimirt in Blättchen. Färbt sich an der Luft röthlich. Unlöslich in Wasser. Giebt mit heissem Barytwasser Ononetin (s. u.) und Ameisensäure. Durch Jodwasserstoff entsteht CH_3J und die Verbindung $C_{18}H_{12}O_5$ (s. u.).

Verbindung $C_{18}H_{12}O_5$. *B.* Aus Formononetin (s. o.) durch Jodwasserstoffsäure (H., *M.* **23**, 145). — Amorphe Masse. Sintert bei 250° und schmilzt gegen 300°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol. Färbt sich mit Schwefelsäure und Braunstein rothbraun, mit $FeCl_3$ vergänglich blaugrün.

Acetylformononetin $C_{21}H_{16}O_6$ (das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt). *B.* Aus Formononetin (s. o.), Acetanhydrid und Natriumacetat (H., *M.* **23**, 146). — Mikroskopische Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 164—165°. Leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser.

*__Ononetin__ (*S. 599*). Zusammensetzung: $C_{18}H_{16}O_5$ (HEMMELMAYR, *M.* **23**, 148). Ist nach H. (*B.* **33**, 3539) ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen. Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp.: 122°, bezw. Blättchen vom Schmelzp.: 158—160° oder flache Nadeln vom Schmelzp.: 155—157°.

*__Onospin__ (*S. 599*). Zusammensetzung: $C_{24}H_{26}O_{10}$ (H., *M.* **23**, 148). — *Darst.* Durch $^3/_4$—1-stdg. Kochen von Ononin mit Barytwasser und Fällen der heissen Lösung mit CO_2 (H., *B.* **33**, 3539). — Schmelzp.: 172°. Liefert durch Erhitzen mit Säuren, neben Zucker, ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen $C_{18}H_{16}O_5$ (HLASIWETZ' Ononetin, s. o.).

Pseudoononin. *V.* In den mittleren Fractionen, welche bei der Krystallisation der Ononis-Glykoside aus Alkohol erhalten werden (HEMMELMAYR, *M.* **23**, 153). — Weisse, undeutlich krystallinische Masse. Schmelzp.: 206—210°. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, nicht sehr leicht löslich in heissem Alkohol. Färbt sich mit Schwefelsäure und Braunstein braun. Geht durch siedendes Wasser in Pseudoonospin (s. u.) über.

Pseudoonospin $C_{24}H_{24}O_{11}$. *B.* Aus Pseudoononin (s. o.) durch siedendes Wasser oder schneller durch siedendes Barytwasser (HEMMELMAYR, *M.* **23**, 156). — Krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmelzp.: 220—221° mit $2^1/_2 H_2O$. Beim Einkochen der wässerigen Lösungen erhält man moosartig verfilzte, wasserfreie Nadeln vom Schmelzp.: 195—197°. Löslich in heissem Wasser und Alkalien mit gelber Farbe. Oxydirt sich leicht in alkalischer Lösung. Durch siedende, verdünnte Schwefelsäure entsteht Zucker und eine amorphe Verbindung.

Tetraacetylpseudoonospin $C_{32}H_{32}O_{15} = C_{24}H_{20}O_7(O.CO.CH_3)_4$. *B.* Aus Pseudoonospin (s. o.) durch Acetanhydrid (H., *M.* **23**, 160). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 188—189°. Unlöslich in Wasser, löslich in heissem Eisessig.

Tetrabutyrylpseudoonospin $C_{40}H_{48}O_{15} = C_{24}H_{20}O_7(O.CO.C_3H_7)_4$. Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 116° (H., *M.* **23**, 162).

Onon $C_{29}H_{32}O_{12}$. *V.* In den in Weingeist schwer löslichen Antheilen der Ononis-Glykoside (HEMMELMAYR, *M.* **23**, 138). — Mikroskopische Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt: 270° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in heissem Eisessig. 1 Thl. löst sich in ca. 5000 Thln. siedendem Wasser. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure und Braunstein hellroth. Wird von siedendem Barytwasser kaum angegriffen. Durch siedende, verdünnte Schwefelsäure wird Zucker abgespalten.

71a. Osyritrin (Myrticolorin, Violaquercitrin) hat bei 130° die Zusammensetzung $(C_{27}H_{28}O_{16})_2.H_2O$ und ist bei 160° wasserfrei (PERKIN, *Soc.* **81**, 477). — *V.* In den Blättern von Eucalyptus macrorhyncha (SMITH, *Soc.* **73**, 697; vgl. P., *Soc.* **81**, 478). Im Kraute von Viola tricolor var. arvensis (MANDELIN, *J.* **1883**, 1369; vgl. P., *Soc.* **81**, 479). Im Kap-Sumach (P., *Soc.* **71**, 1132). — Gelber Farbstoff. Nadeln. Schmelzp.: 180—185°. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkokol, löslich in verdünnten Alkalien mit orangegelber Farbe. Giebt mit Ferrichlorid in wässeriger Lösung dunkelgrüne Färbung, mit Bleiacetat einen orangegelben Niederschlag. Spaltet sich mit Säuren in Quercetin (S. 447) und Glykose (P.). Giebt, mit Pottasche auf 180—210° erhitzt, Protokatechusäure und Phloroglucin (SM.). — $K.C_{27}H_{27}O_{16}$. Entsteht

durch Kaliumacetat in Alkohol. Gelbes Pulver (P., *Soc.* **75**, 440). Löslich in kaltem Wasser, wird durch kochendes Wasser zersetzt.

72. *Ouabaïn („Strophantin" aus Strophantus glaber) $C_{30}H_{46}O_{12}$ (*S. 599*). 100 ccm Wasser lösen bei 30° 1,57 g, bei 14,5° 0,93 g, bei 8° 0,66 g. $[\alpha]_D$: —30,6° in 1%iger wässeriger Lösung (Arnaud, *C. r.* **126**, 346). Bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure (D: 1,2) entsteht ein Mononitroproduct $C_{23}H_{25}O_8N$ und ein Dinitroproduct $C_{23}H_{24}O_{10}N_2$ (s. u.) (A., *C. r.* **126**, 1873). Wird durch 2%ige Schwefelsäure bei 100° im Rohre in Rhamnose und eine harzige Substanz gespalten, welche nach dem Trocknen auf 130—135° die Zusammensetzung $C_{24}H_{28}O_4$ besitzt (A., *C. r.* **126**, 1208). Alkalien verändern es in der Kälte nicht, erhöhen aber seine Löslichkeit und sein Drehungsvermögen. Durch Erhitzen mit Alkalien geht es unter Wasseraufnahme in Ouabaïnsäure (s. u.) über (A., *C. r.* **126**, 1280). — Hydrate (A., *C. r.* **126**, 346) $C_{30}H_{46}O_{12} + 9H_2O$, wird zwischen 10° und 20° erhalten. Quadratische Krystalle (Wyroubow). Verliert im Exsiccator 2 Mol. H_2O. — $C_{30}H_{46}O_{12} + 4H_2O$. Entsteht bei 30°. — $C_{30}H_{46}O_{12} + 3H_2O$. Entsteht bei 60°.
Ueber Strophantine vgl. S. 476—477.

Heptacetylderivat des Ouabaïns $C_{44}H_{60}O_{19} = C_{30}H_{39}(C_2H_3O)_7O_{12}$. *B.* Ouabaïn wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 30—70° erhitzt (A., *C. r.* **126**, 349). — Blättchen. Schmelzp.: 270—275°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in warmem Alkohol und in Essigsäure.

Anhydroheptacetylderivat $C_{44}H_{58}O_{18} = C_{30}H_{37}(C_2H_3O)_7O_{11}$. *B.* Durch gelindes Erhitzen von 25 g Ouabaïn mit 250 g Essigsäureanhydrid und 5 g $ZnCl_2$ (A., *C. r.* **126**, 1654). — Rhombische Blättchen. Schmilzt gegen 310° unter Zersetzung. $[\alpha]_D$: —68,5° (in alkoholischer Lösung). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Essigsäure, schwer in kaltem Alkohol (100 Thle. Alkohol von 85° lösen bei 15,5° 0,720 g). Bei der Verseifung mit Alkalien entsteht eine amorphe Säure, welche durch Hydrolyse Rhamnose liefert.

Mononitroverbindung aus Ouabaïn $C_{23}H_{25}O_8N$. *B.* Durch Behandeln von Ouabaïn mit 3 Thln. Salpetersäure (D: 1,2) bei 15° C. (A., *C. r.* **126**, 1874). — Schmelzp.: gegen 280° (unter Zersetzung). — Ammoniumsalz $C_{23}H_{24}(NH_4)O_8N$. Gelbe Krystalle. Fast unlöslich in Wasser.

Dinitroverbindung aus Ouabaïn $C_{23}H_{24}O_{10}N_2$. *B.* Durch Erwärmen von Ouabaïn mit Salpetersäure (D: 1,2) auf 50—60° (A., *C. r.* **126**, 1873). — Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich gegen 300°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Kaum löslich in Wasser, schwer in Alkohol und in kaltem Aceton, löslich in siedendem Aceton und in Alkalien. — NH_4-Salz. Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Natrium- und Kalium-Salz. Leicht löslich in Wasser unter Bildung orangerother Lösungen. — $Ca(C_{23}H_{23}O_{10}N_2)_2 + 2H_2O$. Orangerothe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Ouabaïnsäure $C_{30}H_{48}O_{13}$. *B.* Durch Einwirkung von Alkalien oder alkalischen Erden auf Ouabaïn (Arnaud, *C. r.* **126**, 1280). — *Darst.* Man zersetzt das Strontiumsalz (s. u.) durch Erhitzen mit Wasser und genau der nöthigen Menge Schwefelsäure und dampft die filtrirte Lösung im Vacuum ein (A.). — Gelblichweiss, amorph, gummiähnlich. Schmilzt gegen 235° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Bleisubacetat giebt eine weisse, amorphe Fällung. — $Na.C_{30}H_{47}O_{13} + 3H_2O$. Mikrokrystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Verliert bei 130° sein Wasser. — $Sr(C_{30}H_{47}O_{13})_2 + 6H_2O$. Man erhitzt Ouabaïn 12 Stunden mit einer Lösung von 3 Thln. Strontiumhydrat in 10 Thln. Wasser; die Flüssigkeit wird mit CO_2 gesättigt, filtrirt und im Vacuum eingedampft, der zurückbleibende Syrup in Alkohol gegossen. Mikrokrystallinisch. Eigenschaften wie die des Natriumsalzes (s. o.). — $Ba(C_{30}H_{47}O_{13})_2 + xH_2O$. Dem vorigen ähnlich. $[\alpha]_D^{20}$: —46° 40′ (in wässriger Lösung).

72a. Pachymose *s. Hptw. Bd. III, S. 639.*

74a. Periplocin $C_{30}H_{48}O_{12}$. *V.* In der Rinde von Periploca graeca, deren Wirkung es bedingt (Lehmann, *Ar.* **235**, 163). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: gegen 205°. Löslich in 125 Thln. Wasser von Zimmertemperatur, weniger löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol. $[\alpha]_D^{16}$: +20° in 5%iger, alkoholischer Lösung. Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Periplogenin (s. u.) gespalten.

Periplogenin $C_{24}H_{34}O_5$. *B.* Durch Spaltung des Periplocins mit verdünnter Schwefelsäure (L., *Ar.* **235**, 169). — Monokline Prismen (Saitzew). Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in Wasser (1:2500), sehr leicht in Alkohol. $[\alpha]_D$: +30° in 5%iger, alkoholischer Lösung.

S. 600, Z. 4 v. o. statt: „$C_{28}H_{34}O_{11}$" lies: „$C_{27}H_{34}O_{11}$".

76. *Phloridzin $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$ (*S. 600—601*). Zur Reinigung des käuflichen Glykosids fällt man es zweckmässig aus der Lösung in Aceton oder Essigester mit Chloroform aus (Cremer, *Z. B.* **36**, 123). — Zum Verhalten im thierischen Organismus vgl.: Graham-Lusk, *Z. B.* **36**, 82; C., *Z. B.* **36**, 115.

77. *Piceïn $C_{14}H_{18}O_7 + H_2O$ (*S. 601*). {Zerfällt .... Emulsin .... Säuren} in p-Oxyacetophenon (Charon, Zamanos, *C. r.* **133**, 741) {und Glykose}.

***Piceol** $C_8H_8O_2$ (*S. 601*). *Ist identisch mit p-Oxyacetophenon* (S. 105) (Ch., Z., *C. r.* **133**, 741), *daher hier nebst seinem Benzoat zu streichen!*

78a. Plumierid = *Agoniadin s. Hptw. Bd. III, S. 569 u. Spl. Bd. III, S. 430.*

80. *Glykoside aus Safran (*S. 602*).

***Safranfarbstoff** (*S. 602*). Der Farbstoff des Safrans ist ein Phytosterinester der Palmitinsäure und Stearinsäure, verbunden mit einem Kohlenwasserstoff C_nH_{2n+2} vom Schmelzp.: 71°. In der lebenden Narbe in glykosidartiger Bindung mit Zucker und ätherischem Oel (Pinen, Cineol und eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$) (Hilger, *C.* **1900** II, 576).

83. *Quercitrin $C_{21}H_{22}O_{12} + 2H_2O$ (*S. 602—606*).

***Quercetin, α,1,3,3′,4′-Pentaoxyflavon** $C_{15}H_{10}O_7$ = (*S. 603—604*). *V.* {Im Katechu (Löwe, *Fr.* **12**, 127;} vgl. Perkin, *Soc.* **71**, 1135). Als Glykosid (?) in den Blättern von Cheiranthus cheiri und von Crataegus oxyacantha (P., Hummel, *Soc.* **69**, 1568). In den die Samen von Rumex obtusifolius umgebenden Kelchblättern (P., *Soc.* **71**, 1199). In den Wurzeln von Podophyllum emodi (Dunstan, Henry, *Soc.* **73**, 219). Im indischen Farbstoff „Asbarg" aus Delphinium zalil. (P., Pilgrim, *Soc.* **73**, 273). In den Blättern von Ailanthus glandulosa (Pe., Wood, *Soc.* **73**, 381). In den Blättern von Rhus rhodanthema (Pe., *Soc.* **73**, 1017). Im Heidekraut (Pe., Newbury, *Soc.* **75**, 837). In den Blättern von Arctostaphylos uva ursi (Pe., *Soc.* **77**, 424). — *B.* Entsteht durch Spaltung von Rutin (S. 449), *aber nicht von Robinin* (Schmidt, *C.* **1901** II, 121). Entsteht durch Hydrolyse von Osyritrin (S. 445) (Pe., *Soc.* **71**, 1133; Smith, *Soc.* **73**, 699). — *$K.C_{15}H_9O_7$. Orangegelbes, krystallinisches Pulver. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (Pe., *Soc.* **75**, 438).

S. 603, Z. 16 v. u. statt: „$3H_2O$" lies: „$2H_2O$".

Quercetinsäure $C_{15}H_{10}O_7$ *s. Hptw. Bd. II, S. 2055.*

Quercimerinsäure $C_8H_6O_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1947.*

***Rhamnetin, Quercetin-3-Monomethyläther** $C_{16}H_{12}O_7$ (*S. 604*). Constitution: (Perkin, Allison, *Soc.* **81**, 469). — Bei der Zersetzung durch wässeriges Alkali (unter Durchsaugen von Luft) entsteht Phloroglucinmonomethyläther (Spl. Bd. II, S. 615). — Saures Monokaliumsalz $K.C_{32}H_{23}O_{14}$. Beim Einengen einer alkoholischen Lösung von Rhamnetin und Kaliumacetat. Orangefarbene Nadeln (P., *Soc.* **75**, 439).

Quercetin-3′-Methyläther, Isorhamnetin $C_{16}H_{12}O_7$ = *V.* Ist im indischen Farbstoff „Asbarg" aus Delphinium zalil vorhanden (Pe., Pilgrim, *Soc.* **73**, 267). Als Glykosid (?) in den Blüthen von Cheiranthus cheiri (Pe., Hummel, *Soc.* **69**, 1569). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Giebt bei der Methylirung Quercetintetramethyläther (S. 448), bei der Oxydation Vanillinsäure (Spl. Bd. II, S. 1027) und Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614). — Das Acetylderivat schmilzt bei 195—196°.

Quercetinmonomethyläther $C_{16}H_{12}O_7 = C_{15}H_5O_2(O.CH_3)(OH)_4$ (verschieden von Rhamnetin und Isorhamnetin, s. o.). *V.* In Blättern und Stengeln von Tamaris gallica und Tamaris africana (Pe., Wood, *Soc.* **73**, 379). — Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Giebt einen orangefarbenen Niederschlag mit Bleiacetat. Enthält eine Methoxylgruppe. Giebt bei der Kalischmelze Protokatechu-

säure (Spl. Bd. II, S. 1026) und Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614). Durch Acetylirung entstehen farblose Nadeln vom Schmelzp.: 169—171°.

***Quercetindimethyläther, Rhamnazin** $C_{17}H_{14}O_7$ (*S. 604*). Constitution: (Pe., A., *Soc.* **81**, 469). — Bei der Zersetzung durch wässeriges Alkali (unter Durchsaugen von Luft) entsteht Phloroglucinmonomethyläther (Spl. Bd. II, S. 615). Giebt bei der Methylirung Quercetintetramethyläther (s. u.). Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614) und Protokatechusäure (Spl. Bd. II, S. 1026), bei 3-tägigem Kochen mit Kali Vanillin (S. 72) und Vanillinsäure (Spl. Bd. II, S. 1027) (Pe., Martin, *Soc.* **71**, 818). — Saures Monokaliumsalz $K.C_{34}H_{27}O_{14}$. Durch Kaliumacetat in alkoholischer Lösung. Gelbe Nadeln (Pe., *Soc.* **75**, 439).

[Strukturformel: $CH_3.O$ · Ring – O – C – Ring(OCH₃, OH); C.OH; CO; OH]

***Quercetintetramethyläther** $C_{19}H_{18}O_7 = C_{15}H_5O_2(O.CH_3)_4(OH)$ (*S. 604*). *B.* Aus Rhamnazin (s. o.) durch Einwirkung von CH_3J in methylalkoholisch-alkalischer Lösung (Pe., M., *Soc.* **71**, 819). — Bei der Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge entsteht Phloroglucinmonomethyläther (Spl. Bd. II, S. 615) (P., A., *Soc.* **81**, 471).

Triacetylquercetin $C_{21}H_{16}O_{10} = C_{15}H_7O_7(C_2H_3O)_3$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Monokaliumquercetin (S. 447) bei gewöhnlicher Temperatur (Perkin, *Soc.* **75**, 449). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 167—169°. Schwer löslich in Alkohol.

Tetraacetylquercetin $C_{23}H_{18}O_{11} = C_{15}H_6O_7(C_2H_3O)_4$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Quercetinsulfat $C_{15}H_{10}O_7.H_2SO_4$ (Hptw. Bd. III, S. 604) (P., *Soc.* **75**, 449). — Seideartige Nadeln. Schmelzp.: 193—194°.

Tetrabenzoylquercetin $C_{43}H_{26}O_{11} = C_{15}H_6O_7(CO.C_6H_5)_4$. Schmelzp: 239° (Kürsten, *Ar.* **229**, 246; vgl. Dunstan, Henry, *Soc.* **73**, 219).

Ein **Glykosid des Quercetins** *ist das* **Osyrytrin,** *s. S. 445.*

***Dibromquercetin** $C_{15}H_8O_7Br_2$ (*S. 605*). — Monokaliumsalz $K.C_{15}H_7O_7Br_2$. Gelbes, zum Theil krystallinisches Pulver (Perkin, *Soc.* **75**, 438).

***Myricetin, Oxyquercetin, α,1,3,3′,4′,5′-Hexaoxyflavon** $C_{15}H_{10}O_8$ = (*S. 606*). *V.* In den Blättern von Pistacia lentiscus, den Gallen von Pistacia terebinthus und den Stengeln von Rhus coriaria (Gambuzzo) (A. G. Perkin, Wood, *Soc.* **73**, 374). In den Blättern von Rhus methopium und von Myrica gale (P., *Soc.* **77**, 427). In den Blättern von Rhus cotinus (venetianischer Sumach) (P., *Soc.* **71**, 1136; **73**, 1016). — Schmelzp.: ca. 357°. Krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, welches es bei 160° völlig verliert (P., *Soc.* **81**, 203). — $K.C_{15}H_9O_8$. Entsteht beim Versetzen der heissen, absolut alkoholischen Lösung mit alkoholischem Kaliumacetat. Orangerothe, krystallinische Fällung, welche, bei 100° getrocknet, dunkelgrün wird. Wird durch heisses Wasser zersetzt.

[Strukturformel: HO · Ring – O – Ring(OH, OH, OH); ·OH; CO; HO]

Myricetinpentamethyläther $C_{20}H_{20}O_8 = C_{15}H_5O_8(CH_3)_5$. *B.* Man löst Myricetin (4 g) (s. o.) in siedendem Methylalkohol, welcher einen Ueberschuss von Methyljodid enthält, und fügt tropfenweise eine Lösung von KOH (8 g) in Methylalkohol hinzu (P., *Soc.* **81**, 205). — Fast farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 138—139°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert mit alkoholischer Kalilauge bei 170° Trimethyläthergallussäure (Spl. Bd. II, S. 1111) und Phloroglucinmonomethyläther (Spl. Bd. II, S. 615). — Kaliumsalz. Gelb. Wird durch Wasser leicht zersetzt.

Hexaäthyläther $C_{27}H_{34}O_8 = C_{15}H_4O_8(C_2H_5)_6$. *B.* Aus Myricetin (5 g) (s. o.), gelöst in einer siedenden Mischung von Alkohol und C_2H_5J, durch Hinzufügen einer Lösung von KOH (9,5 g) in Alkohol (P., *Soc.* **81**, 206). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 149—151°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge bei 170° entsteht Triäthyläthergallussäure (Hptw. Bd. II, S. 1921) und wahrscheinlich Phloroglucindiäthyläther (Spl. Bd. II, S. 615).

***Tetrabrommyricetin** $C_{15}H_6O_8Br_4$ (*S. 606*). Geht bei Einwirkung von HJ in Myricetin (s. o.) über (Perkin, *Soc.* **81**, 204).

Acetylmyricetinpentamethyläther $C_{22}H_{22}O_9 = C_{15}H_4O_8(CH_3)_5(C_2H_3O)$. *B.* Aus dem Pentamethyläther (s. o.) durch Acetylirung (Perkin, *Soc.* **81**, 205). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 167—170°.

***Hexacetylmyricetin** $C_{27}H_{22}O_{14} = C_{15}H_4O_8(C_2H_3O)_6$ (*S. 606*). Schmelzp.: 211—212° (P., *Soc.* **81**, 204; vgl. auch P., Wood, *Soc.* **73**, 375).

Myricitrin (Glykosid des Myricetins) $C_{21}H_{22}O_{13}$ =

O OH
OH C O . $C_6H_{13}O_5$ (?)
C.OH OH
OH CO

V. In der Rinde von Myrica nagi (PERKIN, *Soc.* **81**, 207). — Mattgelbe Blättchen aus Wasser, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten und erst bei 160° wasserfrei werden. Sintert bei 197°, schmilzt bei 199—200°. Schwer löslich in Wasser und absolutem Alkohol. Löslich in verdünnten alkalischen Lösungen mit hellgelber Farbe, die Lösung wird an der Luft schnell braun. Giebt mit alkoholischer $FeCl_3$-Lösung grünlichschwarze Färbung. Bei der Hydrolyse mit Säure entsteht Myricetin (S. 448) und Rhamnose. Die wässerige Lösung giebt mit Bleiacetat eine gelatinöse orangegelbe Färbung.

84a. Rhododendrin $C_{16}H_{22}O_7$. *V.* In den Blättern von Rhododendron chrysanthum (ARCHANGELSKI, *A. Pth.* **46**, 313). — Krystallplättchen aus Wasser. Schmelzp.: 187—187,5°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser und in Alkohol, sehr wenig in Chloroform und Aether. Giebt beim Kochen mit verdünnten Säuren Rhododendrol (s. u.) und eine Hexose, deren Osazon bei 194—195° schmilzt.

Rhododendrol $C_{10}H_{12}O_2$. *V.* In den Blättern von Rhododendron chrysanthum (A., *A. Pth.* **46**, 313). — *B.* Beim Kochen von Rhododendrin mit verdünnten Säuren (A.). — Nadeln oder Plättchen aus Wasser. Schmelzp.: 79,5—80°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser. Giebt mit HNO_3 Rothfärbung, die mit Alkali in Gelb übergeht.

85. *Robinin (*S. 606—607*) $C_{33}H_{42}O_{20} + 8H_2O$ oder $C_{33}H_{44}O_{20} + 8H_2O$. *Darst.* Man extrahirt die Blüthen von Robinia pseudacacia mit siedendem Alkohol, colirt die Mischung und giesst das durch Abdampfen concentrirte Filtrat in Wasser. Man entfernt den Alkohol in der wässerigen Lösung durch Destillation und extrahirt letztere mit Aether (PERKIN, *Soc.* **81**, 473). — Wird durch Säuren in Kämpferol (S. 464), Rhamnose und geringe Mengen Glykose gespalten (P.; vgl. auch E. SCHMIDT, *C.* **1901** II, 121).

88. *Rutin $C_{27}H_{32}O_{16} + 2H_2O$ (*S. 607—608*). *Darst.* Aus der Gartenraute (E. SCHMIDT, *C.* **1901** II, 121). — Liefert bei der Spaltung Quercetin (S. 447), Rhamnose und Glykose. — Kaliumsalz $K.C_{27}H_{31}O_{16}$. Aus alkoholischer Lösung von Rutin und Kaliumacetat. Hellgelbes, hygroskopisches Pulver. Etwas löslich in kaltem Alkohol, leicht in kaltem Wasser (PERKIN, *Soc.* **75**, 440).

89. *Salicin $C_{13}H_{18}O_7 = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH_2.OH$ (*S. 608*). Molekulare Verbrennungswärme: 1523 cal. (const. Vol.) (E. FISCHER, v. LOEBEN, *C.* **1901** I, 895). Nimmt leicht 1 Atom Halogen in Metastellung zur CH_2.OH-Gruppe auf (E. SCHMIDT, *Ar.* **235**, 536). Die m-Halogensalicine lösen sich in Salpetersäure (D: 1,16) langsam auf und scheiden nach einiger Zeit gallertartige Dihalogensubstitutionsproducte des Helicoïdins $C_{26}H_{32}X_2O_{14}$ ab (VAN WAWEREN, *Ar.* **235**, 562).

***Tetraacetylsalicin** $C_{21}H_{26}O_{11} = C_{13}H_{14}O_7(C_2H_3O)_4$ (*S. 608*). Schmelzp.: 130° (VISSER, *Ar.* **235**, 546).

***m-Chlorsalicin** $C_{13}H_{17}O_7Cl$ (*S. 609*). Schmelzp.: 154° (wasserfrei) (VISSER, *Ar.* **235**, 545). — $C_{13}H_{13}O_7ClPb_2$. Voluminöser Niederschlag

***Tetraacetyl-m-Chlorsalicin** $C_{21}H_{25}O_{11}Cl = C_{13}H_{13}(C_2H_3O)_4O_7Cl$ (*S. 609*). Schmelzpunkt: 142° (V., *Ar.* **235**, 546).

***m-Bromsalicin** $C_{13}H_{17}O_7Br$ (*S. 609*). Schmelzp.: 170° (wasserfrei) (V., *Ar.* **235**, 550).

Tetraacetyl-m-Bromsalicin $C_{21}H_{25}O_{11}Br = C_{13}H_{13}(C_2H_3O)_4O_7Br$. Schmelzp.: 148° (V., *Ar.* **235**, 551).

m-Jodsalicin $C_{13}H_{17}O_7J + 2H_2O$. *B.* Durch Behandlung von Salicin in wässeriger Lösung mit Chlorjod (V., *Ar.* **235**, 556). — Schmelzp.: 192° (wasserfrei).

Tetraacetyl-m-Jodsalicin $C_{21}H_{25}O_{11}J = C_{13}H_{13}(C_2H_3O)_4O_7J$. Schmelzp.: 119° (V., *Ar.* **235**, 557).

89a. Salinigrin $C_{13}H_{16}O_7$. *V.* In der Rinde einer Art von schwarzer Weide. Wird durch Extraction mit Wasser gewonnen (JOWETT, *Soc.* **77**, 708). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 195°. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, sehr wenig in Aether und Chloroform. Löslich bei 15° in 52,2 Thln. Wasser oder 218,2 Thln. Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: $-87,3°$ (c = 2,004). Liefert bei der Hydrolyse d-Glykose und m-Oxybenzaldehyd.

89b. Saponarin. *V.* In Saponaria officinalis (BARGER, *B.* **35**, 1296). — *Darst.* Durch Auskochen der getrockneten Blätter mit Wasser, Ansäuern des Filtrats mit Essigsäure, Lösen des Niederschlags in Soda und Fällen mit Essigsäure (B.). — Mikroskopische, doppeltbrechende Nädelchen, die im Vacuum langsam Wasser verlieren. Färbt sich bei 100° gelblich und ist bei 150° völlig zersetzt. Enthält lufttrocken ca. 50,7% Kohlenstoff und 6,3% Wasserstoff; enthält keinen Stickstoff. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, sonst unlöslich. In Alkalien mit goldgelber, in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe und bläulicher Fluorescenz löslich. Die mit Jodjodkalium entstehende Blaufärbung verschwindet auf Zusatz von Alkohol, Aether, Chloroform und Wasser, sowie beim Erwärmen. Färbt sich mit $FeCl_3$ rothbraun. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren entstehen Glykose und ein gelber, dem Saponarin sehr ähnlicher Körper, der sich jedoch mit Jod nicht mehr blau färbt. Die Kalischmelze ergiebt p-Oxybenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 906) und Hydrochinon (?) (Spl. Bd. II, S 571).

90. *Saponin (*S. 609—610*). Ueber Vorkommen von Saponinen vgl.: HÉBERT, HEIM, *Bl.* [3] **17**, 664; WEIL, *Ar.* **239**, 363; HEYL, *Ar.* **239**, 451; ROSENTHALER, *Ar.* **240**, 57.

Verbascumsaponin $C_{17}H_{26}O_{10}$ bezw. $(C_{17}H_{26}O_{10})_4$. *V.* In den Früchten von Verbascum sinuatum (ca. 6%) (ROSENTHALER, *Ar.* **240**, 57). — *Darst.* Man kocht die vorher mit Aether extrahirten halbreifen Früchte mit Alkohol aus, dampft die alkoholischen Auszüge ein, löst den Rückstand in absolutem Alkohol, filtrirt und fällt das Rohsaponin mit Aether. Behufs Reinigung dampft man die filtrirte Lösung des Rohsaponins in heissem Wasser mit MgO zur Trockne, kocht den Rückstand mit Alkohol aus, dampft die alkoholischen Auszüge wieder ein, löst in kaltem absoluten Alkohol und fällt aus der alkoholischen Lösung das Saponin fractionirt mit Aether (R.). — Weisses Pulver von saponinartigen Eigenschaften. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Petroleumäther, CS_2, Benzol und Chloroform. Giebt mit Barytwasser und mit Bleiessig keine Niederschläge. Verbindet sich mit Bleisulfid. Wird mit conc. Schwefelsäure gelbroth, dann violett, mit rauchender Salpetersäure kirschroth. Spaltet sich mit siedender 25%iger Salzsäure in Glykose und Verbascumsapogenin (s. u.).

Acetylderivat des Verbascumsaponins $C_{27}H_{36}O_{15} = C_{17}H_{21}O_{10}(C_2H_3O)_5$ bezw. $[C_{17}H_{21}O_{10}(C_2H_3O)_5]_4$. Weissliche, amorphe Masse. Löslich in Aether, Alkohol und Eisessig (R., *Ar.* **240**, 64).

Tribenzoyl-Verbascumsaponin $C_{38}H_{38}O_{13}$. *B.* Durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 725) auf Verbascumsaponin (s. o.) (R., *Ar.* **240**, 64). — Weissliche, krystallinische Masse. Leicht löslich in Aether, sehr wenig in Alkohol.

Verbascumsapogenin C_5H_8O. *B.* Durch Spaltung von Verbascumsaponin (s. o.) mit heisser 25%iger Salzsäure (R., *Ar.* **240**, 66). — Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether.

Saporubrin $(C_{18}H_{28}O_{10})_4$. *V.* In den Wurzeln von Saponaria rubra (SCHULZ, *C.* **1897** I, 302). — Amorph. Leicht löslich in Wasser; die Lösung schäumt wie Seifenwasser. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform, CS_2 und Benzol. $[\alpha]_D$: —5,73°. Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt Spaltung in Glykose und Sapogenine ($C_{17}H_{25}O_6$, $C_{18}H_{27}O_6$, $C_{18}H_{27}O_4$, $C_{14}H_{22}O_2$).

Benzoylderivat $[C_{18}H_{25}O_{10}(C_7H_5O)_3]_4$. Schmelzp.: 208—210° (S.).

Cereïnsäure. Zusammensetzung: im Mittel 58,416% Kohlenstoff und 8,35% Wasserstoff (ein Saponin). *V.* Im Cereus gummosus Engelm. zu 24% (HEYL, *Ar.* **239**, 464). — *Darst.* Durch Auskochen der Droge mit Wasser, Fällen der colirten Auszüge mit neutralem Bleiacetat, Zersetzen des auf Thonplatten getrockneten Bleiniederschlags (Ausbeute: 48%) in alkoholischer Suspension mit H_2S und Eindunsten des Filtrats im Vacuum. Gereinigt wird die rohe Säure durch Auskochen mit absolutem Alkohol und Eingiessen der heissen Lösung in völlig wasserfreien Aether, wodurch sie als schneeweisse, flockige Masse gefällt wird (H.). — Weisses, amorphes, die Schleimhäute stark reizendes, hygroskopisches Pulver von anfangs mildem, hinterher brennendem Geschmack. Löslich in Wasser zu einer sauer reagirenden, beim Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit. Löslich in den Alkoholen, fast unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und Petroleumäther. Conc. Schwefelsäure löst die Cereïnsäure mit intensiv rothbrauner Farbe, die allmählich in Rosenroth übergeht. FROEDE's Reagens und rauchende Salpetersäure lösen mit schwach gelbrother, später dunkler werdenden Farbe. Durch eine Lösung von etwas Thymol in conc. Schwefelsäure wird eine gelbrothe, beim Erwärmen intensiv rubinroth werdende, durch eine Lösung von α-Naphtol in conc. Schwefelsäure beim Erwärmen eine dunkelrothe, allmählich blauviolett werdende Färbung erzeugt. Die hellgelbe Lösung in Alkohol-Schwefelsäure (1 + 1) wird bei gelindem Erwärmen rothviolett, auf Zusatz von $FeCl_3$-Lösung smaragdgrün. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen die Cereïnsäure

mit gelber Farbe, die auf Säurezusatz wieder verschwindet. Eine wässerige Lösung der Cereïnsäure erzeugt mit Barythydrat eine graue, in mehr Wasser lösliche Fällung, mit $CaCl_2$ einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, mit neutralem und basischem Bleiacetat graue Fällungen. $KMnO_4$ wird durch Cereïnsäure reducirt, desgleichen Silbernitratlösung beim Erwärmen, FEHLING'sche Lösung in der Kälte und bei kurzem Kochen dagegen nicht. Durch Kochen der wässerigen Lösung mit verdünnten Mineralsäuren tritt Spaltung in eine in Wasser unlösliche Verbindung (Cereus-Sapogenin?) und einen in Wasser löslichen, FEHLING'sche Lösung reducirenden Körper ein (H.). Pharmakologische Untersuchung: KOBERT, *Ar.* **239**, 472.

S. 611, Z. 6 u. Z. 7 v. o. statt: „Saporetin" lies: „Sapotiretin".

95. *Sinalbin $C_{30}H_{42}O_{15}N_2S_2 + 5H_2O = HO.C_6H_4.CH_2.N{:}C(S.C_6H_{11}O_5).O.SO_3.C_{16}H_{24}O_5N + 5H_2O$. *Darst.* Weisses Senfmehl — durch Benzin entfettet — wird mit Alkohol extrahirt. Die beim Concentriren der alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle reinigt man durch Lösen in heissem Wasser, Entfärben mit Thierkohle und Filtriren der wässerigen Lösung in heissen Alkohol (GADAMER, *Ar.* **235**, 83). — Schwach gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 83—84°. Wasserfreies, über H_2SO_4 getrocknetes Sinalbin schmilzt bei 138,5° bis 140°. Leicht löslich in siedendem Wasser. $[\alpha]_D$: — 8° 23' in wässeriger Lösung vom spec. Gewicht d = 1,0131. Giebt mit einer Lösung von $HgSO_4$ in verdünnter Schwefelsäure nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag, welcher, mit siedendem Wasser behandelt, beim Erkalten der Lösung die Verbindung $(C_{24}H_{31}O_{10}N_2S_2)_2Hg$ liefert. Chlorbaryum scheidet erst bei längerem Kochen $BaSO_4$ ab, während zugleich salzsaures Sinapin (Hptw. Bd. III, S. 931) und p-Oxyphenylessigsäure (Spl. Bd. II, S. 917) gebildet wird.

S. 611, Z. 23—22 v. u. Die Gleichung muss lauten: $C_{30}H_{42}O_{15}N_2S_2 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{23}NO_5.H_2SO_4 + C_7H_7O.NCS$.

97. *Solanin (*S. 611—613*) $C_{28}H_{47}O_{10}N + 2H_2O$? (CAZENEUVE, BRETEAU, *C. r.* **128**, 889). *B.* Entsteht in solaninfreiem Kartoffelwasser durch Bacterium solaniferum colorabile und Bact. solanif. non colorabile (WEIL, *C.* **1901** I, 50). — Zur *Darstellung* sind die chilenischen Solanumarten — Solanum crispum, Solanum gaganum, Solanum tomatillo — als Ausgangsmaterialien besonders geeignet (RAMDOHR, NEGER, *P. C. H.* **39**, 521). Man verreibt Kartoffelkeime mit dem halben Gewicht gelöschten Kalks und behandelt das an der Luft getrocknete Gemenge mit kaltem Alkohol von 93°; der im Vacuum bei 40—45° erhaltene Verdampfungsrückstand der alkoholischen Lösung wird mit Ligroïn und Aether gewaschen und dreimal aus kochendem Alkohol von 95° umkrystallisirt (C., B., *C. r.* **128**, 887). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 250°. Reagirt gegen Lackmus kaum alkalisch. Wird von Schwefelsäuremonohydrat kaum gelb gefärbt, die Färbung geht allmählich durch Rosa in Violett über. Ein noch warmes Gemisch von 9 Thln. absolutem Alkohol in 6 Thln. Schwefelsäure färbt die Krystalle hellgrün; die umgebende Lösung wird hellrosaroth gefärbt (C., B.). Bei gelindem Erwärmen mit einer Lösung von Tellursäure in mässig verdünnter Schwefelsäure entsteht eine intensive himbeerrothe Färbung (BAUER, *Z. Ang.* **1899**, 99). Das bei der Hydrolyse des Solanins entstehende Zuckergemisch ist als ein Gemenge von 1 Mol.-Gew. Hexose (d-Glykose) und 1 Mol.-Gew. Methylpentose (wahrscheinlich Rhamnose) anzusprechen (SCHULZ, *C.* **1901** I, 36).

97a. Strophantin und **Pseudo-Strophantin** *s. Hptw. Bd. III, S. 649 u. Spl. Bd. III, S. 476—477.*

97b. Syringin $C_{17}H_{24}O_9$. *V.* In der Rinde von Robinia pseudacacia [bewiesen durch die Isolirung von Syringasäure (Spl. Bd. II, S. 1111) und d-Glykose bei der Hydrolyse eines Extractes der Rinde] (POWER, *C.* **1901** II, 725).

S. 613, Z. 19 v. u. statt: „$C_{29}H_{24}O_{11}$ (?)" lies: „$C_{21}H_{24}O_{11}$ (?)".

103a. Tutin $C_{17}H_{20}O_7$ (Mol.-Gew. kryoskopisch bestimmt). *V.* In den Pflanzen Coriaria thymifolia, C. ruscifolia und C. angustissima (EASTERFIELD, ASTON, *Soc.* **79**, 122). — Farblose Krystalle (aus Wasser und Alkohol). Schmelzp.: 208—209°. Beginnt schon bei 120° zu sublimiren. Es lösen sich in 100 Thln. Wasser bei 10° 1,9 Thle., in Aether bei 10° 1,5 Thle., in Alkohol bei 16° 8,2 Thle. $[\alpha]_D^{19,5}$: + 9,25° (c = 2,5, in Alkohol). Enthält kein Methoxyl. Reducirt nach der Hydrolyse durch verdünnte Säuren FEHLING'sche Lösung. Sehr giftig.

108. *Violaquercitrin (*S. 615*) ist als Osyritrin (S. 445) erkannt worden und daher hier zu streichen (PERKIN, *Soc.* **81**, 478).

108a. Vitexin *s. S. 492—493.*

S. 615, Z. 30 v. u. statt: „$C_{38}H_{50}O_{25}$" lies: „$C_{37}H_{50}O_{25}$".

110. *Xanthorhamnin, α-Xanthorhamnin (*S. 615—616*). Zusammensetzung: $C_{28}H_{36}O_{17}$? (vgl. PERKIN, *Soc.* **75**, 440). Liefert bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren neben Rhamnetin (S. 447) Rhamnose (Spl. Bd. I, S. 104) und d-Galactose (Spl. Bd. I, S. 567) (vgl. auch VOTOČEK, FRIČ, *C.* **1900** II, 1180), bei der Hydrolyse durch das Ferment „Rhamninase" die Rhamninose (Spl. Bd. I, S. 583) (C. u. G. TANRET, *Bl.* [3] **21**, 1065; vgl. auch T., *C. r.* **129**, 725). Wird beim Erwärmen mit Wasser auf 50° in β-Xanthorhamnin (s. u.) verwandelt (C. u. G. T., *Bl.* [3] **21**, 1074). — Saures Kaliumsalz $(C_{28}H_{36}O_{17})(C_{28}H_{35}O_{17}K)$. *B.* Durch Einwirkung von Kaliumacetat in alkoholischer Lösung. Orangegelbes, amorphes Salz. Leicht löslich in kaltem Wasser, etwas in Alkohol (P., *Soc.* **75**, 441).

β-Xanthorhamnin. *B.* Aus α-Xanthorhamnin (s. o.) (C. u. G. T., *Bl.* [3] **21**, 1075). — Schwer löslich in Wasser. Rhamninase ist ohne Einwirkung. Giebt bei der Hydrolyse mehr Rhamnose als α-Xanthorhamnin.

XIV. *Bitterstoffe und indifferente Stoffe (*S. 616—650*).

1. *Verbindungen aus Wermuthkraut (*S. 616*).

*Absinthiin (*S. 616*). Zusammensetzung: $C_{16}H_{20}O_4$ (SENGER, *Ar.* **230**, 103; BOURCET, *Bl.* [3] **19**, 538). — *Darstellung* aus dem ätherischen Extract des Wermuthkrautes siehe: S., *Ar.* **230**, 100; B., *Bl.* [3] **19**, 537). — Amorphe, schwach gelbliche Masse; Schmelzpunkt: 65° (S.). Prismatische Nadeln; Schmelzp.: 68° (B.). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Geruchlos, sehr bitter schmeckend. Zerfällt bei der Zersetzung durch verdünnte Säuren in d-Glykose, einen flüchtigen Körper und eine Verbindung $C_{21}H_{26}O_6$ (S.).

Anabsinthin $C_{18}H_{24}O_4$. *V.* In Artemisia absinthium (ADRIAN, TRILLAT, *C. r.* **128**, 115; *Bl.* [3] **21**, 234). — Weisse, prismatische, bitter schmeckende Nadeln. Schmelzp.: 258—259° (erniedrigt sich beim Stehen an der Luft auf 236—238°). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Wird von conc. Schwefelsäure violett, von 20%iger Salzsäure braun gefärbt. Bei der trockenen Destillation entstehen Essigsäure, Ameisensäure und ein Oel.

Verbindung $C_{53}H_{50}O_{20}$? *V.* Im alkoholischen Extract von Artemisia absinthium (ADRIAN, TRILLAT, *C. r.* **127**, 874; *Bl.* [3] **21**, 234). — *Darst.* Durch Fällen des vom Absinthiin (s. o.) befreiten Extractes mit Amylalkohol (A., T.). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 165°. Löslich in warmem Amylalkohol, Chloroform, Aceton und conc. Säuren, unlöslich in Wasser, Aether und verdünnten Säuren. Beim Erhitzen mit conc. Säuren findet Zersetzung statt. Brom giebt in essigsaurer Lösung eine unbeständige Verbindung. $FeCl_3$ giebt einen schwarzen Niederschlag, Jodjodkaliumlösung eine indigoblaue Fällung. Bei der Destillation mit Kalk entstehen Homologe der Carbolsäure. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entstehen weisse Blättchen vom Schmelzp.: 162—163°, welche vom Ausgangsmaterial verschieden sind.

4. *Aloïn (*S. 616—618*). *An dieser Stelle sind nur die Ergänzungen betreffs der Aloïne selbst und ihrer Derivate registrirt; Ergänzungen betreffs anderer Bestandtheile der Aloëharze und dieser Harze selbst s. S. 418—419. Ueber Aloëemodin s. S. 325.*

*Reaction auf Aloë (*S. 617*). Aloïn, welches nach dem Trocknen mit Aether extrahirt ist, zeigt die *BORNTRÄGER'sche Reaction nicht. Letztere wird durch beigemengtes Emodin bewirkt (TSCHIRCH, PEDERSEN, *Ar.* **236**, 204). — KLUNGE'sche Reaction s. S. 454.

S. 617, Z. 4 v. u. statt: „Aloëtin" lies: „Aloëtinsäure".

*Barbaloïn (Capaloïn, Ugandaaloïn) (*S. 618*) $C_{21}H_{20}O_9$. Kann nach LÉGER (*C. r.* **134**, 1584) als Condensationsproduct von Methylisooxychrysazin (S. 325) mit einer Methylaldopentose aufgefasst und durch die Formel auf S. 453 oben dargestellt werden. Der Zuckerrest ist entweder bei 1 oder 4 fixirt (CH_3 in 2). — *V.* Das Barbaloïn findet sich auch in der Capaloë und Ugandaaloë (TSCHIRCH, KLAVENESS, *Ar.* **239**, 242; L., *C. r.* **131**, 57; *Bl.* [3] **23**, 792; [3] **27**, 1225). — *Darstellung* aus Barbadosaloë: L., *C. r.* **125**, 186; *Bl.* [3] **21**, 669; TSCH., *C.* **1898** II, 211; TSCH., PEDERSEN, *Ar.* **236**, 207;

aus Capaloë: STOEDER, *C.* **1899** I, 691; L., *C. r.* **131**, 57; *Bl.* [3] **23**, 793. Isobarbaloïnfreies (vgl. S. 454) Barbaloïn gewinnt man, indem man 10 g krystallisirtes Barbaloïn in 100 ccm einer 15%igen NaCl-Lösung löst, die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, 5 ccm einer gesättigten $CuSO_4$-Lösung hinzusetzt, wobei sich die Flüssigkeit roth färbt, nach 10 Minuten erkalten lässt und die abgeschiedenen Krystalle abfiltrirt; man wiederholt eventuell das Verfahren, bis diese Krystalle die KLUNGE'sche Cupraloïnreaction (Rothfärbung mit $CuSO_4$ + NaCl) nicht mehr geben und krystallisirt sie schliesslich aus Methylalkohol um (L., *C. r.* **131**, 56). Krystallisirt aus Methylalkohol in gelblichen Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$, aus Wasser mit $4H_2O$ (L., *Bl.* [3] **27**, 1226). Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Das über H_2SO_4 getrocknete (isobarbaloïnfreie) Barbaloïn erweicht beim Erhitzen und wird durchsichtig zwischen 145—149° (corr.), ohne indess zusammenzufliessen (L., Privatmitth.). $[\alpha]_D$: —10,4° (in Essigäther, Mittel aus fünf Bestimmungen, p zwischen 0,9416 und 0,9746), +21,4° (in Wasser; p = 1,016) (L., *C. r.* **134**, 1584). Liefert bei der Einwirkung von Na_2O_2 neben Methylisooxychrysazin Ameisensäure und eine Methylaldopentose (L., *C. r.* **134**, 1111, 1584). Bei der Oxydation mit Natriumhypobromit entstehen CO_2, Oxalsäure und CBr_4. Giebt die KLUNGE'sche Cupraloïnreaction (vgl. oben) nicht. Färbt sich mit HNO_3 erst in der Hitze roth. Liefert bei der Einwirkung von HNO_3 Aloëtinsäure (Hptw. Bd. III, S. 617), Chrysamminsäure und Pikrinsäure. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Entwickelt langsam das photographische Bild.

```
            CH CO C.OH
      CH /\/\/\ CH
         | C | C |
         | C   C |
   OH.C \/\/\/ C.CH3
         CH CO C.O.CH(CH3).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO
```

Bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat, Kaliumpercarbonat oder auf elektrolytischem Wege liefert Aloïn aus Barbadosaloë (isobarbaloïnfrei?) nach SEEL (*B.* **33**, 3212) ein hellrothes, dem „Aloïnroth" ähnliches Product. Die Einwirkung der Sulfomonopersäure ergiebt ein Tetraoxymethylanthrachinon (S.). Condensation mit Formaldehyd: MERCK, D.R.P. 86449; *Frdl.* **IV**, 1329.

Diacetylbarbaloïn $C_{25}H_{24}O_{11} = C_{21}H_{18}O_9(CO.CH_3)_2$. *B.* Aus Barbaloïn (s. o.) und Acetylchlorid in Pyridin (L., *Bl.* [3] **21**, 672; vgl. auch L., *C. r.* **125**, 187). — Amorph.

Die im Hptw. Bd. III, S. 618, Z. 12—14 v. o. als **Aloïntriacetat** *und* **Aloïnhexaacetat** *aufgeführten Verbindungen von Groenewold konnten von Léger, Bl. [3]* ***21****, 671, nicht erhalten werden.*

Dibenzoylbarbaloïn $C_{35}H_{28}O_{11} = C_{21}H_{18}O_9(CO.C_6H_5)_2$ (vgl. L., *Bl.* [3] **27**, 1226). *B.* Aus Barbaloïn (s. o.) und Benzoylchlorid in Pyridin (L., *Bl.* [3] **21**, 672; vgl. auch L., *C. r.* **125**, 187). — Gelbe, schwammige, nicht bitter schmeckende Masse aus Aether.

Tetrabenzoylbarbaloïn $C_{49}H_{36}O_{13} = C_{21}H_{16}O_9(CO.C_6H_5)_4$ (vgl. L., *Bl.* [3] **27**, 1226). *B.* Durch Erhitzen von Barbaloïn (s. o.) oder Dibenzoylbarbaloïn (s. o.) mit Benzoylchlorid auf 100° (L., *Bl.* [3] 21, 672; *C.* **1903** I, 234). — Hellgelbe, schwammige Masse.

Tetrachlorbarbaloïn $C_{21}H_{16}O_9Cl_4 + 1^1/_2 H_2O$. Zur Zusammensetzung vgl.: L., *C. r.* **134**, 1585; *C.* **1903** I, 234. *B.* Durch Einwirkung von $KClO_3$ + HCl auf Barbaloïn (s. o.) (L., *Bl.* [3] **21**, 673; vgl. L., *C. r.* **127**, 234). — Gelbe, monokline (WIRONBOW, *C. r.* **131**, 57) Krystalle vom Aussehen rhombischer Tafeln. Leicht löslich in Alkalien, schwer in Alkohol und Wasser, unlöslich in Benzol. — $Na_3.C_{21}H_{13}O_9Cl_4$ (vgl. L., *Bl.* [3] **27**, 1226). Orangegelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Pentaacetyltetrachlorbarbaloïn $C_{31}H_{26}O_{14}Cl_4 = C_{21}H_{11}O_9Cl_4(CO.CH_3)_5$ (vgl. L., *C. r.* **134**, 1585). *B.* Aus Tetrachlorbarbaloïn (s. o.) und Acetylchlorid bei 100° (L., *Bl.* [3] **21**, 674; vgl. L., *C. r.* **127**, 235). — Gelbe, quadratische Blättchen. Schmelzp.: 166,4°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol (L., *C. r.* **131**, 57; *C.* **1903** I, 234).

Pentabenzoyltetrachlorbarbaloïn $C_{56}H_{36}O_{14}Cl_4 = C_{21}H_{11}O_9Cl_4(CO.C_6H_5)_5$. *B.* Aus Tetrachlorbarbaloïn (s. o.) und Benzoylchlorid bei 100° (L., *Bl.* [3] **21**, 675; vgl. L., *C. r.* **127**, 235; *C.* **1903** I, 234). — Gelbe Körner. Sehr leicht löslich in Aether und Aceton, fast unlöslich in Alkohol.

Die im Hptw. Bd. III, S. 618, Z. 12 v. o. als **Tribromaloïn** *aufgeführte Verbindung von Groenewold ist als* **Tetrabromisobarbaloïn** (S. 454) *erkannt.* Vgl. L., *C. r.* **127**, 236; **131**, 56.

Tribrombarbaloïn $C_{21}H_{17}O_9Br_3$. *B.* Aus Barbaloïn (s. o.) in HBr-Lösung und Brom in der Kälte (L., *C.* **1903** I, 234). — Blassgelbes, mikrokrystallinisches Pulver (aus siedendem Alkohol.

Tetrabrombarbaloïn $C_{21}H_{16}O_9Br_4 + 4H_2O$. *B.* Aus wässeriger Barbaloïnlösung (s. o.) und Bromwasser (L., *C. r.* **131**, 56; *C.* **1903** I, 234). — Gelbe Nädelchen (aus

60%igem Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol von 90% (Unterschied von Tetrabromisobarbaloïn, s. u.).

Isobarbaloïn $C_{21}H_{20}O_9$. Kann als Condensationsproduct von Methylisooxychrysazin (S. 325) mit einer Methylaldopentose aufgefasst und durch folgende Formel dargestellt werden: (Léger, *C. r.* **134**, 1584; *Bl.* [3] **27**, 1224). — *V.* In der Barbados-Aloë neben Barbaloïn (S. 452 bis 453) (L., *C. r.* **125**, 187; **127**, 235; *Bl.* [3] **23**, 787). — Krystallisirt aus Methylalkohol mit $4H_2O$, aus Wasser mit $3H_2O$ (L., *C.* **1903** I, 235). α[D]: − 19,4° (in Essigäther, p = 0,9073); ist in wässeriger Lösung sehr schwach rechtsdrehend (L., *C. r.* **134**, 1584). Liefert bei der Einwirkung von Na_2O_2 neben Methylisooxychrysazin Ameisensäure und eine Methylaldopentose (L., *C. r.* **134**, 1111, 1584). Giebt mit kalter Salpetersäure eine schöne Rothfärbung. Bei Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridin entsteht das dem Dibenzoylbarbaloïn (S. 453) in seinen Eigenschaften gleichende Dibenzoylisobarbaloïn. — Reaction: Mit $CuSO_4$ + NaCl in wässeriger Lösung entsteht eine Rothfärbung, welche sich bei Zusatz von Alkohol oder beim Erwärmen vertieft (Klunge'sche Reaction) (vgl. L., *C. r.* **131**, 56).

```
                                          CH  CO  C.OH
                                       CH/ \ / \ / \CH
                                         |  C | C |
                                         |  C | C |
CHO.CH(OH) CH(OH).CH(OH).CH(CH3).O.C\ / \ / \ /C.CH3
                                          CH  CO  C.OH
```

Tetrachlorisobarbaloïn $C_{21}H_{16}O_9Cl_4 + 5H_2O$. *B.* Bei Einwirkung von $KClO_3$ auf Isobarbaloïn (s. o.) in Salzsäurelösung (L., *C. r.* **127**, 236; *Bl.* [3] **23**, 788; *C.* **1903** I, 235). — Prismatische, gelbe Nadeln. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht eine amorphe Pentacetylverbindung. Mit Na_2O_2 entsteht Tetrachlor-Methylisooxychrysazin (S. 326).

*Tetrabromisobarbaloïn $C_{21}H_{16}O_9Br_4$ (*im Hptw. Bd. III, S. 618, Z. 12 v. o. als Tribromaloïn erwähnt*, vgl. S. 453). *B.* Bei Einwirkung von Brom auf Isobarbaloïn (s. o.) in Wasser (L., *C. r.* **127**, 236; *C.* **1903** I, 235). — Unterscheidet sich durch geringere Löslichkeit in starkem Alkohol vom Tetrabrombarbaloïn. Liefert mit Na_2O_2 das Tetrabrom-Methylisooxychrysazin (S. 326).

*Capaloë (*S. 618*). Enthält zu etwa 6% Barbaloïn (S. 452) (Léger, *C. r.* **131**, 57; *Bl.* [3] **23**, 792).

*Nataloïn (*S. 618*). Die einfachste, alle bekannten Thatsachen ausdrückende Formel ist $C_{23}H_{26}O_{10}$ (Léger, *C. r.* **134**, 1586). — *Darstellung* aus Natalaloë: L., *C. r.* **128**, 1402; *Bl.* [3] **23**, 789; Tschirsch, Klaveness, *Ar.* **239**, 232. — Nadeln. Schmelzp.: 202—204°. Krystallisirt wasserfrei. Sehr wenig löslich in Wasser, Aether und Chloroform. $[\alpha]_D$: − 107,7° (in Essigäther, p = 0,5588) (L., *C. r.* **134**, 1586). Wird beim Erhitzen auf 110° verändert. Löslich in kaustischen Alkalien und in Ammoniak; wird durch CO_2 wieder ausgefällt. Giebt weder die Bornträger'sche noch die Klunge'sche Reaction (vgl. Hptw. Bd. III, S. 617, Spl. Bd. III, S. 452 u. 454). Ueber die Reactionen vgl. auch unten bei Homonataloïn. Löst man in conc. Ammoniak und neutralisirt rasch mit conc. Salzsäure, so entsteht ein granatrother Körper. Bei der Oxydation mit HNO_3 werden Oxalsäure und Pikrinsäure gebildet. Wird durch Na_2O_2 in Methyl-Nataloëemodin (S. 326) verwandelt (L., *C. r.* **134**, 1112).

Acetylderivat. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Nataloïn (s. o.) neben geringen Mengen einer krystallinischen Substanz vom Schmelzp.: ca. 240° (Tsch., Kl., *Ar.* **239**, 236). — Gelb, amorph. Schmelzp.: 125—126°. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau.

Tetrabenzoylnataloïn $C_{51}H_{42}O_{14} = C_{23}H_{22}O_{10}(C_7H_5O)_4$. *B.* Aus einer Pyridinlösung von Nataloïn (s. o.) durch Einwirkung von Benzoylchlorid (L., *C. r.* **128**, 1402; *C.* **1903** I, 291; *Bl.* [3] **27**, 1229; vgl. auch Tsch., Kl., *Ar.* **239**, 237). — Gelb, amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und sehr verdünntem Alkali.

Hexabenzoylnataloïn $C_{65}H_{50}O_{16} = C_{23}H_{20}O_{10}(C_7H_5O)_6$. *B.* Aus Tetrabenzoylnataloïn (s. o.) und Benzoylchlorid (L., *C. r.* **128**, 1403; *C.* **1903** I, 291). — Gelbe, nicht krystallinische Körner aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol.

Homonataloïn. Die einfachste, alle bekannten Thatsachen ausdrückende Formel ist $C_{22}H_{24}O_{10}$ (Léger, *C. r.* **134**, 1586). *V.* In Natalaloë. — Gelbe Blättchen aus Methylalkohol. $[\alpha]_D$: − 112,6° (in Essigäther, p = 0,5053). Die schwefelsauren Lösungen des Homonataloïns und des Nataloïns (s. o.) geben, mit einem Körnchen MnO_2 oder Kaliumdichromat versetzt, eine grüne Färbung. Die alkalische Lösung giebt mit Ammoniumpersulfat eine violette Färbung. Beide Reactionen dienen zur Unterscheidung des Homonataloïns und des Nataloïns vom Barbaloïn (S. 452—453) (L., *C. r.* **128**, 1403; *Bl.* [3]

23, 791). Homonataloïn wird durch Na_2O_2 in Methyl-Nataloëemodin (S. 326) verwandelt (L., *C. r.* **134**, 1112).

Tetrabenzoylhomonataloïn $C_{50}H_{40}O_{14} = C_{22}H_{20}O_{10}(C_7H_5O)_4$. *B.* Aus Homonataloïn (s. o.) und Benzoylchlorid in Pyridinlösung (L., *C. r.* **128**, 1403; *C.* **1903** I, 291; *Bl.* [3] **27**, 1229). — Gelb, amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hexabenzoylhomonataloïn $C_{64}H_{48}O_{16} = C_{22}H_{18}O_{10}(C_7H_5O)_6$. *B.* Aus Tetrabenzoylhomonataloïn (s. o.) und Benzoylchlorid bei 100° (L., *C. r.* **128**, 1403; *C.* **1903** I, 291). — Nicht krystallinische, ziegelrothe Körnchen (aus absolutem Alkohol). Löslich in Aether.

***Socaloïn, Socotraloïn** $C_{34}H_{38}O_{15} + 5H_2O$ (*S. 618*). Gelbe Krystalle, welche sich nach langem Stehen aus Aloë soccotrina liquida abscheiden. Scheint bei längerem Stehen an der Luft in Lösung Emodin (S. 325) zu liefern (TSCHIRCH, PEDERSEN, *Ar.* **236**, 211).

Alonigrin $C_{22}H_{18}O_8$. *B.* Durch Behandeln von Aloïn aus Barbadosaloë (vgl. S. 452 bis 454) mit verdünnter Schwefelsäure oder $NaHCO_3$-Lösung oder mit schmelzendem Kali (TSCHIRCH, PEDERSEN, *Ar.* **236**, 209; TSCH., *C.* **1898** II, 211). — Schwarzes Pulver. Löslich in Alkalien, Ammoniak und Chinolin, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Alochrysin $C_{15}H_8O_5$(?). *B.* Durch Oxydation von Aloïn aus Barbadosaloë (vgl. S. 452 bis 454) mit Chromsäuregemisch; wird aus dem rohen Oxydationsproduct durch Extraction mit Chloroform und abwechselnde Krystallisation aus Eisessig und Toluol isolirt (OESTERLE, *Ar.* **237**, 89). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 223—224°. Leicht löslich in heissem Eisessig und Alkalien mit rother Farbe, schwer in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr wenig in siedendem Wasser, unlöslich in Petroleumäther. Lässt sich acetyliren. Absorptionsspectrum: TSCH., *Ar.* **237**, 90.

5. *Anemonin $C_{10}H_8O_4$ (*S. 618—619*). Constitution: $CH_2<\begin{matrix} CH_2.CH—— \\ >CO \\ CH_2.C——C:CH.CO \end{matrix}$ (C—CO——O——, Ring)

(H. MEYER, *M.* **20**, 634). *V.* Kommt besonders reichlich vor in Anemone pulsatilla und Anemone pratensis, sowie in Ranunculus acer (BECKURTS, *Ar.* **230**, 185). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 152°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser, heissem Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether. Ist geschmack- und geruchlos. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. Reducirt Gold-, Platin- und Silber-Lösung, sowie FEHLING'sche Lösung (B.). Bei Einwirkung von Zink auf die alkoholisch-salzsaure Lösung entsteht ein Gemisch von Anemonolsäurediäthylester und Anemonolsäure (S. 456) (M., *M.* **20**, 634). Addirt vier Atome Brom unter Bildung von Anemonintetrabromid (s. u.). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{15}O_3N_3$ (s. u.). Liefert beim Kochen mit Bleioxyd Anemonsäure (s. u.), beim Kochen mit Kalilauge, Barytwasser, verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, dagegen Anemoninsäure (s. u.). Wird durch Essigsäureanhydrid bei 100° in Isoanemonin (S. 456) umgelagert (B., *Ar.* **230**, 194). Anemonin giebt mit Nitroprussidnatrium + Natronlauge eine kirschrothe Färbung, welche durch Essigsäure in Violettroth verwandelt wird.

Anemonintetrabromid $C_{10}H_8O_4Br_4$. *B.* Aus Anemonin und Brom in Chloroform (B., *Ar.* **230**, 205). — Krystallinisches Pulver. Beginnt bei 180° sich zu zersetzen und schmilzt bei 205°.

Verbindung $C_{10}H_{15}O_3N_3$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Anemonin bei 100° (B., *Ar.* **230**, 204). — Gelbes, mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzpunkt: 68—69°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

***Anemonsäure** $C_{10}H_{10}O_5$ (*S. 618*). Constitution: $CH_2<\begin{matrix} CH_2.CH—— \\ >CO \\ CH_2.C(CO_2H)—C:CH.CO_2H \end{matrix}$

(H. MEYER, *M.* **20**, 643). *V.* In Anemone pulsatilla und A. pratensis, sowie in Ranunculus acer (BECKURTS, *Ar.* **230**, 192). — *B.* Durch Kochen von Anemonin mit Bleioxyd (B., *Ar.* **230**, 194). — Schmelzp.: 210°. Reducirt Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Die wässerige Lösung färbt sich mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge roth; überschüssige Essigsäure bewirkt Farbenumschlag in Violettroth. — $Pb.C_{10}H_8O_5$. Nadeln. Ziemlich löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

***Anemoninsäure** $C_{10}H_{12}O_6$. (*Im Hptw. Bd. III, S. 619, Z. 11 v. o. als* **Anemonolsäure** *bezeichnet!*) Constitution: $CH_2<\begin{matrix} CH_2.CH—— \\ >CO \\ CH_2.C(CO_2H)—C(OH).CH_2.CO_2H \end{matrix}$? (H. M., *M.* **20**, 645). *V.* In Anemone pulsatilla, A. pratensis, sowie in Ranunculus acer (B., *Ar.* **230**, 193). — *B.* Durch Einwirkung von Kalilauge, Barytwasser oder verdünnten Säuren auf Anemonin (B., *Ar.* **230**, 195). — Amorph. Leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: 116°

bis 117°. Reducirt alkalische Kupfer- und Silber-Lösung, verbindet sich mit Phenylhydrazin. Färbt sich mit Nitroprussidnatrium + Natronlauge gelbroth; überschüssige Essigsäure bewirkt Farbenumschlag in Violettroth. — $Na_2.C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O$. — $Ba.C_{10}H_{10}O_6$. — $Pb.C_{10}H_{10}O_6$. — $Ag_2.C_{10}H_{10}O_6$.

Anemonolsäure (*nicht identisch mit der * Säure $C_{10}H_{12}O_6$, S. 619, Z. 11 v. o.*) $C_{10}H_{14}O_6$

$$= CH_2\langle \begin{matrix} CH_2.CH - - - - \\ \quad >CH(OH) \\ CH_2.C(CO_2H) - C(OH).CH_2.CO_2H \end{matrix}$$

? *B.* Das durch Einwirkung von Zink auf eine alkoholisch-salzsaure Lösung von Anemonin entstehende Product wird mit verdünnter Schwefelsäure verseift (H. M., *M.* **20**, 640). — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 151—153°. Leicht löslich in Chloroform, Essigäther und heissem Wasser, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. — Silbersalz. Weisses Pulver.

Dimethylester der Anemonolsäure. *B.* Aus dem Silbersalz der Anemonolsäure (s. o.) und CH_3J oder durch Reduction von Anemonin mit Zink in wässerig-methylalkoholischer Lösung (H. M., *M.* **20**, 641). — Nadeln. Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Isoanemonin $C_{10}H_8O_4$. *B.* Beim Erhitzen von Anemonin mit Essigsäureanhydrid auf 100° (Beckurts, *Ar.* **230**, 201). — Gelblich weisses Pulver. Unlöslich. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Reducirt Silberlösung und Fehling'sche Lösung beim Kochen.

Isoanemonsäure $C_{10}H_{10}O_5$. *V.* In Anemone pulsatilla, A. pratensis, sowie in Ranunculus acer (Beckurts, *Ar.* **230**, 193). — Amorph. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Geruchlos und geschmacklos.

Anemonencampher. *V.* In Anemone pulsatilla, A. pratensis, sowie in Ranunculus acer (Beckurts, *Ar.* **230**, 188). — Aus harten, rhombischen Prismen bestehende Masse. Sintert gegen 150° zusammen, färbt sich bei höherer Temperatur gelb und verkohlt oberhalb 300°. Besitzt einen scharfen, stark reizenden Geruch und erzeugt auf der Haut Blasen. Zerfällt leicht in Anemonin und Isoanemonsäure (s. o.).

7a. Artemisin $C_{15}H_{18}O_4$. *V.* Begleitet das Santonin (Spl. Bd. II, S. 1044) in Artemisia maritima (Merck; vgl. Bertolo, *R. A. L.* [5] **10** II, 111). — Farblose Krystalle. Schmelzpunkt: 200°. Löslich in 3 Thln. warmem Alkohol und 60 Thln. siedendem Wasser. $[\alpha]_D$: — 84,3° in 10%iger alkoholischer Lösung (B.). Färbt sich am Licht gelb, aber langsamer als Santonin. Verbindet sich mit Chloroform. Giebt beim Kochen mit Sodalösung eine carminrothe Lösung, welche sich beim Erkalten entfärbt. Löst sich in Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und H_2O) farblos; auf Zusatz von $FeCl_3$ trübt sich diese Lösung und wird intensiv gelbbraun. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung entsteht eine Säure $C_{14}H_{16}O_4$ (S. 457) (Horst, *Ch. Z.* **26**, 203). — Liefert bei der Destillation über Zinkstaub im Wasserstoffstrom einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{12}$ (ein Dimethylnaphtalin?) (Freund, Mai, *B.* **34**, 3717). Liefert bei der Reduction mit $SnCl_2$ und Salzsäure ein dem Santonin isomeres Lacton $C_{15}H_{18}O_3$ (s. u.), mit Zinkstaub und Essigsäure eine rechtsdrehende Verbindung vom Schmelzp.: 275° (Bertolo, *R. A. L.* [5] **11** I, 486). Durch Hydroxylamin entsteht Artemisinoxim (s. u.) (B.). Durch Einwirkung von conc. Salzsäure entsteht eine rechtsdrehende Verbindung vom Schmelzp.: 121—122° (Nadeln aus Wasser) (B., *R. A. L.* [5] **11** I, 486). Artemisin ist ein Lacton; es wird von Barytwasser oder Soda zu Artemisinsäure (s. u.) aufgespalten (F., M., B.).

Verbindung mit Chloroform $C_{15}H_{18}O_4.CHCl_3$. Verliert bei 80° alles Chloroform (B., *R. A. L.* [5] **10** II, 112).

Artemisinoxim $C_{15}H_{19}O_4N = C_{15}H_{18}O_3:NOH$. *B.* Aus Artemisin und Hydroxylamin (B., *R. A. L.* [5] **10** II, 114). — Weisse Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 233° bis 234°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

Artemisinsäure $C_{15}H_{20}O_5$. *B.* Die Salze entstehen durch Erwärmen von Artemisin mit Barytwasser (Freund, Mai, *B.* **34**, 3718) bezw. durch Kochen mit Soda in alkoholisch-wässeriger Lösung (Bertolo, *R. A. L.* [5] **10** II, 113). — Verdünnte Schwefelsäure scheidet aus der Lösung des Natriumsalzes wieder Artemisin ab. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser (B.). — $Ag.C_{15}H_{19}O_5$. Schwer löslich in Wasser (B.). — $Ag.C_{15}H_{19}O_5 + 2H_2O$. Krystalle aus Wasser (F., M.).

Artemisinsäuremethylester $C_{16}H_{22}O_5 = C_{14}H_{19}O_3.CO_2.CH_3$. *B.* Aus artemisinsaurem Silber (s. o.) und CH_3J bei 100° (F., M., *B.* **34**, 3718). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 180° (unter Aufschäumen).

Lacton $C_{15}H_{18}O_3$ [ein neues Desmotroposantonin (?), vgl. Spl, Bd. II, S. 1046]. *B.* Auf Zusatz von 3 g fein gepulvertem Artemisin zu einer bei 0° mit trockenem HCl-Gas

gesättigten Lösung von 20 g Zinnchlorür in 20 ccm rauchender Salzsäure (D: 1,18), in achttägiger Einwirkung (BERTOLO, *R. A. L.* [5] **11** I, 487). — Weisse Nadeln (aus siedendem Alkohol oder Essigsäure). Schmelzp.: 269—270°. Löslich in Alkalien, aus diesen Lösungen durch CO_2 wieder fällbar; unlöslich in Wasser und Salzsäure, schwer löslich in Aether und Benzol. Bleibt, in Wasser suspendirt, auf Zusatz von conc. Schwefelsäure und dann $FeCl_3$ ungelöst unter Braunfärbung. Liefert beim Schmelzen mit Alkalien 1,4-Dimethylnaphtol(2) (Spl. Bd. II, S. 536). Reagirt weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin. Liefert mit siedenden Lösungen von Alkalien oder Erdalkalien die Salze der entsprechenden einbasischen Oxysäure $C_{15}H_{20}O_4$, die mit Mineralsäuren langsam das Lacton zurückbilden. — Baryumsalz der zugehörigen Oxysäure $Ba(C_{15}H_{19}O_4)_2$. *B.* Aus der alkoholischen Lösung des Lactons (0,5 g) mittels einer siedenden $Ba(OH)_2$-Lösung. Weisses, leichtes, flockiges Pulver. Seine Lösung giebt mit $AgNO_3$ das entsprechende Ag-Salz (zersetzliche, glänzende Nadeln), mit Bleiacetat einen im Ueberschuss des Reactivs löslichen, weissen, flockigen Niederschlag und mit $CuSO_4$ einen grünlichen Niederschlag.

Acetylderivat des Lactons $C_{17}H_{20}O_4 = C_{15}H_{17}O_3.CO.CH_3$. *B.* Aus dem Lacton $C_{15}H_{18}O_3$ (0,5 g) (S. 456) beim Kochen mit Acetanhydrid (5 g) und geschmolzenem gepulvertem Natriumacetat (1 g) (B., *R. A. L.* [5] **11** I, 489). — Weisse Blättchen (aus absolutem Alkohol) bezw. Nädelchen (aus Chloroform oder Benzol durch Fällen mit Petroleumäther). Schmelzp.: 205—206°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und Petroleumäther. Bildet nach dem Kochen mit Kalilauge und Ansäuern mit Salzsäure das Lacton $C_{15}H_{18}O_3$ zurück.

Säure $C_{14}H_{16}O_4$. *B.* Durch Oxydation von Artemisin in 10%iger wässeriger Kalilösung mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung (HORST, *Ch. Z.* **26**, 203). — Farblose, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 179—181°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser und Aether.

9. *Asebotoxin, Andrometoxin (*S. 619*). Verbreitung in der Familie der Ericaceen: PLUGGE, *Ar.* **227**, 164; **229**, 552. Vorkommen im giftigen Rhododendron-Honig: P., *Ar.* **229**, 554. — Toxische Wirkung vgl. auch: ARCHANGELSKY, *A. Pth.* **46**, 318.

9a. Verbindungen aus Aspidiumwurzeln. In den ätherischen Extracten aus den Rhizomen von Aspidium filix mas, Aspidium spinulosum und Athyrium filix femina (Filixextracten, Wurmfarnextracten) wurden aufgefunden: Filixsäure (s. Spl. Bd. II, S. 1136), Aspidinol (S. 123), Albaspidin $C_{25}H_{32}O_8 = \left[\begin{matrix}(CH_3)_2C.C(OH)\text{———}C- \\ HO.C:C(CO.C_3H_7).CO\end{matrix}\right]_2 CH_2$, Aspidin, Aspidinin, Flavaspidsäure (s. u.).

Aspidin $C_{23}H_{32}O_7$ (?). *V.* In Filixextracten aus Aspidium spinulosum, nicht in Extracten von Aspid. filix mas (HAUSMANN, *Ar.* **237**, 552; vgl. auch BOEHM, *C.* **1896** II, 1036). — Lichtgelbe, schief abgeschnittene Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 124,5°. Leicht löslich in heissem Alkohol und kalten Benzol, ziemlich löslich in Aether und Essigäther, löslich in heissem Petroleumäther, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung röthet Lackmus schwach und wird durch $FeCl_3$ tiefroth gefärbt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen, entfärbt Permanganat, reducirt FEHLING'sche Lösung nur schwach und erst nach längerem Kochen. Conc. Schwefelsäure löst mit hellgelber Farbe, die beim Erhitzen feuerroth wird. Enthält eine Methoxylgruppe. Beim Erhitzen mit Natronlauge und Zinkstaub entsteht Filicinsäure (Spl. Bd. I, S. 542) (B.).

Aspidinin. *V.* In geringer Menge im Filixextracte (BOEHM, *C.* **1896** II, 1036). — Farblose, rhombische Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Aether und Benzol, sehr wenig in Alkohol und Petroleumäther, unlöslich in Wasser. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung erst dunkelgrün, dann dunkelbraun.

Flavaspidsäure $C_{24}H_{28}O_8$ =

```
               CH3.C                      CH3.C
          OC  /     \  C.OH      HO.C  /     \\  C.OH
            |    CH2   ||            |          |
 C3H7.CO.C <          > C — CH2 - - C            C.CO.C3H7
             \       /                \        //
                CO                        C.OH
```

V. In den Rhizomen von Aspidium filix mas, Athyrium filix femina und Aspidium spinulosum (HAUSMANN, *Ar.* **237**, 556; BOEHM, *A.* **318**, 277; vgl. auch B., *C.* **1896** II, 1036). — *Darst.*: B., *A.* **318**, 248, 277. — Existirt in zwei Modificationen: aus Methyl- und Aethyl-Alkohol krystallisirt die α-Modification, welche bei 92° unter Blasenbildung schmilzt, bei weiterem Erhitzen wieder erstarrt und dann bei 156° wieder schmilzt; aus Benzol, Xylol oder Eisessig krystallisirt die β-Modification, welche bei 156° schmilzt (B.). Ist eine einbasische Säure.

Reducirt ammoniakalische Silberlösung rasch, FEHLING'sche Lösung nur wenig. Bei der Spaltung mit Zn + NaOH entstehen: Buttersäure, Filicinsäure (Spl. Bd. I, S. 542), Filicinsäurebutanon, Methyl-, Dimethyl- und Trimethyl-Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 619, 621, 623), aber kein Phloroglucin. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht Diacetylflavaspidsäure (s. u.). Acetylchlorid scheint ein Anhydrid zu erzeugen. Diazoaminobenzol reagirt unter Bildung von Benzolazo-Methylphloroglucinbutanon (Spl. zu Bd. IV, S. 1478). Pharmakologische Wirkung: STRAUB, *A. Pth.* **48**, 20.

Diacetylflavaspidsäure $C_{28}H_{32}O_{10} = (CH_3.CO)_2C_{24}H_{26}O_8$. *B.* Beim Digeriren von Flavaspidsäure (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (B., *A.* **318**, 281). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 142—143°. Löslich in Alkalien.

Tribenzoylflavaspidsäure $C_{45}H_{40}O_{11} = (C_6H_5.CO)_3C_{24}H_{25}O_8$. *B.* Man löst 1 g Flavaspidsäure (β-Modification, vgl. S. 457) in 20 ccm Kalilauge von 10 % und schüttelt mit 2 ccm Benzoylchlorid; die ausgeschiedene Masse wird mit 10 %iger Kalilauge geknetet, bis sie pulverig geworden, mit Wasser gewaschen, getrocknet und durch Behandeln mit Alkohol und mit Ligroïn gereinigt (B., *A.* **318**, 280). — Amorphes Pulver. Wird bei 120° weich, bei 150—160° flüssig. Unlöslich in Alkalien.

10. *Athamantin $C_{24}H_{30}O_7$ (*S. 619—620*).

***Oreoselon, Orosolon** (*im Hptw. als* **Oreoselin** *aus Peucedanin S. 620, Z. 7—26 v. o. behandelt*) $C_{14}H_{12}O_4 = C_{14}H_{11}O_3.OH$. *B.* Entsteht durch Einleiten von HCl in eine mit Eis gekühlte alkoholische Peucedaninlösung (S. 470) (JASSOY, HÄNSEL, *Ar.* **236**, 671). Durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Oreoselonmonomethyläther (s. u.) (POPPER, *M.* **19**, 274). — Farblose, lichtbrechende viereckige Platten (aus Alkohol) oder büschelig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 177°. Giebt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure kein CH_3J (J., H.).

Oreoselonmonomethyläther $C_{15}H_{14}O_4 = C_{14}H_{11}O_3(O.CH_3)$. *V.* In der Wurzel von Peucedanum officinale, neben Peucedanin (S. 470) (P., *M.* **19**, 272). — Gelblichweisse Nadeln. Schmelzp.: 105°. Kp_{17}: 276—281°. In Kalilauge mit gelber Farbe löslich. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure Oreoselon (s. o.).

***Acetyloreoselon** $C_{16}H_{14}O_5 = C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_4$ (*S. 620, Z. 21 v. o.*). Schmelzp.: 118° (P., *M.* **19**, 276).

Bromoreoselon $C_{14}H_{11}O_4Br = C_{14}H_{10}BrO_3.OH$. *B.* Durch Bromiren von Peucedanin (S. 470) in kalter Chloroformlösung oder von Oreoselon (s. o.) in schwach erwärmter Chloroformlösung (J., H., *Ar.* **236**, 674). — Fast farblose Krystalle. Schmelzp.: 140—141°.

Nitrosooreoselon $C_{14}H_{11}O_5N? = C_{14}H_{10}(NO)O_3.OH?$ *B.* Aus Peucedanin (S. 470) oder Oreoselon (s. o.) durch Behandlung anfangs mit 50 %iger kalter Salpetersäure, dann mit heisser 30 %iger Salpetersäure (J., H., *Ar.* **236**, 679). — Gelbliche, hexagonale (LÜDDEKE) Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 171°. Giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin und Oreoselon. Zeigt die LIEBERMANN'sche Reaction. Einwirkung von Ammoniak führt zu einem gelben, krystallinischen Körper, der beim Kochen mit Salzsäure weiss wird und NH_3 abspaltet.

Oreoselonphenylhydrazon $C_{20}H_{18}O_3N_2 = C_{14}H_{12}O_3:N_2H.C_6H_5$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Oreoselon (s. o.) und Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (Rohr). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 194° (J., H., *Ar.* **236**, 684).

10a. Atranorin *s. Spl. Bd. II, S. 1219—1220.*

S. 620, Z. 10 v. u. statt: „$C_6H_6O_3$“ lies: „$C_{36}H_{60}O_3$“.

S. 621, Z. 23 v. u. müssen die Formeln lauten: „$C_{44}H_{68}O_{16} = C_{36}H_{48}O_{16}(C_2H_5)_4$“.

14a. Bufonin und Bufotalin (Krötenstoffe).

Bufonin $C_{34}H_{54}O_2 = (HO)H_{26}C_{17}.C_{17}H_{26}(OH)$? *V.* In der Haut verschiedener Krötenarten (FAUST, *A. Pth.* **47**, 278). — *Darst.* Der alkoholische Auszug der Krötenhäute wird abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt. Der in Wasser unlösliche Theil des Rückstandes wird aus Alkohol umkrystallisirt (F.). — Nadeln oder derbe Prismen. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und heissem Alkohol, schwer in Aether, sehr wenig in kaltem Alkohol und Wasser. Giebt mit Chloroform und conc. Schwefelsäure Rothfärbung, mit Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure Grünfärbung. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ein Product, das die Giftwirkung des Bufotalins (S. 459) zeigt. Hat selbst nur eine schwache physiologische Wirkung. — Chlorid. *B.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf das Bufonin. Nadeln. Schmelzpunkt: 103°. Liefert bei der Reduction mit Natriumäthylat einen Brom addirenden Kohlenwasserstoff.

Bufotalin $C_{34}H_{46}O_{10}$. *V.* In der Haut diverser Krötenarten (Faust, *A. Pth.* **47**, 278). — *Darst.* Der Rückstand des alkoholischen Krötenhautextractes wird mit verdünnter Soda- oder Ammoniak-Lösung behandelt, die Lösung mit Säure versetzt. Der flockige Niederschlag wird in Wasser gelöst und die Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Durch fractionirte Fällung des Chloroformauszuges mit Petroleumäther erhält man das Bufotalin (F.). — Im Exsiccator allmählich erstarrendes Oel. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig, Aceton und in Alkalien, sehr wenig in Benzol und Wasser, unlöslich in Petroleumäther. Giebt Fällungen mit den Metallsalzen und mit den Alkaloïdreagentien. Starkes Gift, das ähnlich wie Digitalin (vgl. S. 436) wirkt.

16. *Calycin $C_{18}H_{12}O_5$ (*S. 621*). Ueber das Vorkommen in Flechten vgl. ferner: Zopf, *A.* **295**, 239; **297**, 309; **306**, 282; **317**, 123 ff.; Hesse, *B.* **30**, 365, 1984; *J. pr.* [2] **57**, 441; **58**, 536; **62**, 333. — Sechsseitige, geschmacklose, ziegelrothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 243° (H., *J. pr.* [2] **62**, 338). Bei 20° in 4400 Thln. Alkohol löslich. In kaltem Eisessig sehr wenig löslich. Optisch inactiv (Salkowski, *A.* **314**, 110). Wird durch siedenden Alkohol nicht verändert. Mit siedendem Acetanhydrid entsteht langsam Acetylcalycin (s. u.) (H.). Durch heisse Kalilauge entsteht je nach Concentration und Temperatur eine Säure vom Schmelzp.: 195° (Oxatoluylsäure?, vgl. Hptw. Bd. II, S. 1700), Calycinsäure (vgl. Hptw. Bd. III, S. 621), Oxalsäure und Phenylessigsäure (Spl. Bd. II, S. 812) oder Toluol. — $K.C_{18}H_{11}O_5 + 2H_2O$. *B.* Durch 1 Mol.-Gew. Kali in Alkohol. Purpurrothe Nadeln. Löslich in Alkohol und Wasser. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Gelbfärbung, Abscheidung der Hälfte des Calycins und Bildung von calycinsaurem Kalium: $2C_{18}H_{11}O_5K + H_2O = C_{18}H_{12}O_5 + C_{18}H_{12}O_6K_2$ (H., *J. pr.* [2] **58**, 536).

Acetylcalycin $C_{20}H_{14}O_6 = C_{18}H_{11}O_5(C_2H_3O)$. *B.* Aus Calycin durch Acetanhydrid bei 160° (H., *J. pr.* [2] **58**, 539). — Goldgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 178°. In organischen Mitteln leicht löslich. Wird in Chloroformlösung von Kalilauge weder aufgenommen, noch entfärbt, in der Hitze gespalten. Jodwasserstoffsäure liefert ein Alkyljodid.

17. *Cannabinol (*S. 621—622*) $C_{21}H_{26}O_2$. *Das Soc.* ***69***, *539 beschriebene „rohe Cannabinol" (s. Hptw. Bd. III, S. 621: „Cannabinol $C_{18}H_{24}O_2$" [?]) ist ein Gemisch von mindestens zwei Substanzen. Der Name „Cannabinol" wird beibehalten für eine derselben, $C_{21}H_{26}O_2$, welche aus der Acetylverbindung (s. u.) durch Verseifung isolirt werden kann.* — Durchsichtiges Harz. Kp_{80}: 285°. Optisch inactiv (Wood, Spivey, Easterfield, *Soc.* **75**, 27).

Acetylcannabinol $C_{23}H_{28}O_3 = C_{21}H_{25}O_2.CO.CH_3$ (das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt). *B.* Aus „rohem Cannabinol" durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (W., S., E., *Soc.* **75**, 25). — Krystalle. Schmelzp.: 75°.

Trinitrocannabinol $C_{21}H_{23}O_8N_3 = C_{21}H_{23}(NO_2)_3O_2$ (das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt). *B.* Aus „rohem Cannabinol" in Eisessig durch rauchende Salpetersäure in der Kälte (Wood, Spivey, Easterfield, *Soc.* **75**, 23). — Hellgelbe Tafeln aus Eisessig. Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether und heissem Eisessig. Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht eine Base. Durch Oxydation mit Salpetersäure entstehen normale Capronsäure (Spl. Bd. I, S. 154), Valeriansäure (Spl. Bd. I, S. 153) und Buttersäure (Spl. Bd. I, S. 151). — $NH_4.C_{21}H_{22}O_8N_3$. Löslich in 1600 Thln. Wasser. — $Na.C_{21}H_{22}O_8N_3 + 4H_2O$. Löslich in 119 Thln. Wasser. — $K.C_{21}H_{22}O_8N_3$. Löslich in 2000 Thln. Wasser. — $Ag.C_{21}H_{22}O_8N_3$.

Nitrocannabinolacton (Oxycannabin) $C_{11}H_{11}O_4N = (NO_2)(CH_3)C_6H_3.C_3H_5{<}{}^{O}_{CO}$ (?) (das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt). *B.* Aus „rohem Cannabinol" durch Behandlung mit HNO_3 in Eisessig (W., S., E., *Soc.* **75**, 29; vgl. Bolas, Francis, *Z.* **1870**, 86; **1871**, 786). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 178°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Sublimirt unverändert. Unlöslich in kaltem Alkali. Löst sich in kochendem Alkali und wird aus der Lösung durch Mineralsäure wieder gefällt. — $K.C_{11}H_{12}O_5N$. — $Ag.C_{11}H_{12}O_5N$.

Verbindung $C_{11}H_9O_6N = (NO_2)(CO_2H)C_6H_3.C_3H_5{<}{}^{O}_{CO}$? *B.* Aus Nitrocannabinolacton (s. o.) durch 25%ige Salpetersäure bei 185° oder durch Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte (W., S., E., *Soc.* **75**, 31). — Krystallinisch. Schmelzp.: 229—230°. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_{11}H_8O_6N$.

Säure $C_9H_5O_8N = (NO_2)(CO_2H)C_6H_2(OH).CO.CO_2H$ (?). *B.* Aus Nitrocannabinolacton (S. 459) durch 25%ige Salpetersäure (neben der Verbindung $C_{11}H_9O_6N$, S. 459) (W., S., E., *Soc.* **75**, 31). — Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 228—230°. — $Ag_3.C_9H_2O_8N$.

Aminocannabinolacton $C_{11}H_{13}O_2N = C_{11}H_{11}(NH_2)O_2$. *B.* Aus Nitrocannabinolacton (S. 459) durch Zinn + Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure + Phosphor (W., S., E., *Soc.* **75**, 32). — Weisse Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 119°. — $C_{11}H_{11}O_2.NH_2.HJ$. — $(C_{11}H_{11}O_2.NH_2)_2H_2PtCl_6$.

Jodcannabinolacton $C_{11}H_{11}O_2J$. *B.* Aus der entsprechenden Aminoverbindung (s. o.) über die Diazoverbindung durch KJ (W., S., E., *Soc.* **75**, 33). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 137,5°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — $Ag.C_{11}H_{12}O_3J$. Löslich in heissem Wasser unter Zersetzung.

Cannabinolacton $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_4.C_3H_5<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{CO}$? *B.* Aus dem Jodcannabinolacton (s. o.) durch Natriumamalgam (W., S., E., *Soc.* **75**, 33). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. D^{20}_{20}: 1,0833. Kp_{20}: 126°. Giebt bei der Kalischmelze m-Toluylsäure (Spl. Bd. II, S. 825) und Isophtalsäure (Spl. Bd. II, S. 1062).

Cannabinolactonsäure $C_{11}H_{10}O_4 = CO_2H.C_6H_4.C_3H_5<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{CO}$? *B.* Aus dem Cannabinolacton (s. o.) in alkalischer Lösung durch Permanganat (W., S., E., *Soc.* **75**, 34). — Farblose Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 203°. Löslich in 85 Thln. siedendem, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Giebt in der Kalischmelze Isophtalsäure (Spl. Bd. II, S. 1062), bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor m-Carboxyphenylbuttersäure (Spl. Bd. II, S. 1072). — $K.C_{11}H_9O_4$. — $Ag.C_{11}H_9O_4$.

Cannabinolactonsäureäthylester $C_{13}H_{14}O_4 = C_{11}H_9O_4.C_2H_5$. Schmelzp.: 105° (W., S., E., *Soc.* **75**, 34).

18. *Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$ (*S. 622—625*). Constitution: (H. MEYER, *M.* **18**, 409). — Mit Methylalkohol, Kali und CH_3J 1 Stunde erhitzt, giebt Cantharidin einen Dimethylester (s. u.). Mit NH_3 bei Wasserbadtemperatur erhitzt, giebt es Krystalle vom Schmelzp.: 194° mit sauren Eigenschaften. Geht schon bei Zimmertemperatur durch Digestion mit Chlorsulfonsäure fast quantitativ in die isomere Cantharsäure (S. 461) über. Bei der Titration einer mit überschüssiger Lauge gekochten Probe ergiebt sich Verbrauch einer Alkalimenge, die etwa 1½ Carboxyl entspricht (H. M., *M.* **19**, 707). Wird unverändert durch die Niere ausgeschieden (ELLINGER, *A. Pth.* **45**, 89).

[Strukturformel: CH; CH_2, CH_2, CH_2, CH_2; $C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CO_2H}{O}$; C—CO]

Dimethylester der Cantharidinsäure $C_{12}H_{18}O_5 = C_8H_{12}O(CO_2.CH_3)_2$. *B.* Aus dem Cantharidin durch Erhitzen mit Methylalkohol, Kali und CH_3J auf 100° durch 1 Stunde (H. M., *M.* **18**, 397). — Rhombische, gelblichweisse, scheinbar hemimorphe Krystalle. Schmelzp.: 81—82° (REDLICH, *Z. Kr.* **29**, 277). Kp: 296—298°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, siedendem Wasser und Pyridin.

***Cantharidinimid** $C_{10}H_{13}O_3N$ (*S. 622*) = [Strukturformel: $CH_2.CO_2H$, NH, CO] (H. M., *M.* **21**, 967). *Darst.* Aus Cantharidin und siedendem, wässerigem Ammoniak (H. M., *M.* **21**, 966). — Schmelzp.: 197°. Beständig gegen alkalische Permanganatlösung. — $K.C_{10}H_{12}O_3N$ Blätter (bei 100° wasserfrei). Entsteht durch Kochen mit conc. Kalilauge.

S. 622, Z. 9 u. 8 v. u. statt: „G. ***19***“ *lies: „G.* ***21 I***“.

***Cantharidinimidanhydrid** $C_{10}H_{11}O_2N$ (*S. 622, Z. 5 v. u.*) = Formel I. Unbeständig gegen $KMnO_4$ (H. M., *M.* **21**, 968).

***Cantharidinmethylimid** $C_{11}H_{15}O_3N$ (*S. 622, Z. 2 v. u.*) = Formel II. *B.* Aus dem Dimethylester (Schmelzp.: 81—82°) der Cantharidinsäure (s. o.) und wässerigem Ammoniak bei 200° (neben Cantharidinimid) (H. M., *M.* **21**, 974).

Formel I. [Strukturformel: CH, CO, NH, CO] ? Formel II. [Strukturformel: $CH_2.CO_2H$, $N.CH_3$, CO]

***Cantharidinäthylimid** $C_{12}H_{17}O_3N = C_{10}H_{12}O_3:N.C_2H_5$ (*S. 623, Z. 3 v. o.*). *B.* Aus Cantharimidkalium (s. o.) und C_2H_5J (H. M., *M.* **21**, 971). — Neutral gegen verdünnte Kalilauge.

S. 623, Z. 4, 8, 12, 13 u. 15 v. o. statt: „G. ***19***“ *lies: „G.* ***21 I***“.

Die im Hptw. S. 623, Z. 9 v. u. als **Cantharidinsäurephenylhydrazid** *aufgeführte Verbindung ist vielleicht* **cantharidinsaures Phenylhydrazin** (vgl. H. M., *M.* **18**, 402).

***Cantharidinphenylhydrazonhydrat** $C_{16}H_{20}O_4N_2$ (*S. 623, Z. 5 v. u.*). Constitution: (H. M., *M.* **21**, 979).

$C_6H_8(OH)(CH_2.CO_2H)(CO.NH.NH.C_6H_5)$?

Die im Hptw. S. 624, Z. 3 v. o. als **Cantharidinphenylhydrazon** *aufgeführte Verbindung von Anderlini ist nach H. Meyer, M.* **18**, *402 ein* **Hydrazid.** *Darst.* Durch Erhitzen gleicher Gewichtstheile der Componenten auf 200° bis 220° durch 1 Stunde (H. M.). — Giebt die BÜLOW'sche Reaction.

S. 624, Z. 5 u. 6 v. o. statt: „*G.* **19**" *lies*: „*G.* **21**".

S. 624, Z. 9 v. o. statt: „**Dibromcantharidinphenylhydrazon**" *lies*: „**Cantharidinphenylhydrazondibromid**".

***Cantharsäure** $C_{10}H_{12}O_4$ (*S. 624*). Constitution: (H. MEYER, *M.* **18**, 410). — *Darst.* Man löst je 2 g fein geriebenes Cantharidin langsam in 10 g mit Eis gekühlter Chlorsulfonsäure, lässt im verschlossenen Kolben stehen und giesst dann vorsichtig auf Eis (Ausbeute: bis 70%) (H. M., *M.* **19**, 709). — Schmelzp.: 274—276°. Bildet leicht übersättigte Lösungen. Die in der Kälte neutralisirte Säure verbraucht auch nach dem Kochen mit überschüssiger Lauge und Zurücktitriren nur wenig mehr Alkali als zuvor. Im Gegensatz zum Cantharidin greift Soda-Permanganat schon in der Kälte unter Bildung einer syrupösen Säure an.

(Formula: ring of CH, CH_2, CH_2, CH_2 (bridge), CH_2; CH.CH.CO_2H >O; C—CO)

***Isocantharidin** $C_{10}H_{12}O_4$ (*S. 625, Z. 18 v. o.*) = (H. MEYER). (Das Molekulargewicht ist controllirt.) Farblose Platten (aus Aceton). Schmelzp.: 76°. Beim Kochen mit überschüssiger Lauge und Zurücktitriren wird eine Alkalimenge verbraucht, die zwei Carboxylen entspricht. Beim Kochen mit Baryumacetatlösung entsteht das Baryumsalz der Isocantharidinsäure (s. u.) (H. M., *M.* **19**, 718).

(Formula: ring of CH, CH_2, CH_2, CH_2 (bridge), CH_2; CH.CH(OH).CO; C—CO—O)

Isocantharidinsäure $C_{10}H_{14}O_5 + H_2O$ = (H. M.). *B.* Das Baryumsalz entsteht durch Kochen von Isocantharidin (s. o.) mit 10%iger Baryumacetatlösung; daraus gewinnt man die Säure durch Zersetzung mit der berechneten Menge H_2SO_4 (H. M., *M.* **19**, 720). — Farblose Krystalle. Schmilzt unscharf bei 155—160° unter Wasserabspaltung und Rückverwandelung in Isocantharidin. Geht in Isocantharidin schon beim Erwärmen auf 95—100°, sowie durch Essigsäureanhydrid in Eisessig bei Zimmertemperatur über, dagegen nicht durch Essigsäureanhydrid in Sodalösung. Wird durch kurzes Erwärmen mit Mineralsäuren oder durch 30-stdg. Kochen mit Wasser in Cantharsäure (s. o.) verwandelt.

(Formula: ring of CH, CH_2, CH_2, CH_2 (bridge), CH_2; CH.CH(OH).CO_2H; C.CO_2H; + H_2O)

18a. Caperin und Caperidin.

Caperin $C_{36}H_{60}O_3$. *V.* In der auf Eichen gewachsenen Parmelia caperata neben Caperidin (s. u.) (O. HESSE, *B.* **30**, 365, 1986; *J. pr.* [2] **57**, 431). — Weisse Prismen. Schmelzp.: 243°. Ziemlich löslich in Aether, Chloroform, Benzol und heissem Alkohol. Giebt keine Färbung mit $FeCl_3$ oder Chlorkalk. Bleibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unverändert. Bei 24-stdg. Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 150° bildet sich Dicaperinhydrat (s. u.).

Caperidin $C_{24}H_{40}O_2$. *V.* Neben Caperin (s. o.) in auf Eichen wachsender Parmelia caperata (H., *B.* **30**, 365, 1986; *J. pr.* [2] **57**, 434). — Blättchen. Schmelzp.: 262°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, leicht in heissem Benzol und heissem Chloroform, unlöslich in Alkalien. Giebt keine Färbung mit $FeCl_3$ oder Chlorkalk. Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure nicht verändert.

Dicaperin $C_{72}H_{120}O_6$. *B.* Beim raschen Abdampfen der Lösung des Caperins (s. o.) in heissem Benzol (H., *J. pr.* [2] **57**, 433). — Nadeln. Schmelzp.: 248—250°.

Dicaperinhydrat $C_{72}H_{122}O_7$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von Caperin (s. o.) mit 4 Thln. absolutem Alkohol auf 150° (H., *J. pr.* [2] **57**, 432). — Gelatinöse, aus zarten Nadeln bestehende Masse. Schmelzp.: 227—228°.

19. *Capsaïcin

(*S. 625*) $C_{18}H_{28}O_3N = C_{17}H_{24}NO(OH)(O.CH_3)$ (das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt). Farblose Täfelchen (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 63—63,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, sehr wenig in heissem Wasser. Mit Wasserdämpfen wenig flüchtig. Eine alkalische wässerige Lösung von 0,01 g Cap-

saïcin in 1 Liter erzeugt noch anhaltendes Brennen auf der Zunge. Eine mit überschüssigem $PtCl_4$ versetzte alkoholische Lösung entwickelt beim freien Verdunsten nach mehreren Stunden Vanillingeruch. Enthält eine $O.CH_3$-Gruppe, nach ZEISEL's Methode bestimmbar (MICKO, *C.* **1899** I, 293). Reaction: In conc. Schwefelsäure gelöst und mit einem Körnchen Zucker versetzt, giebt Capsaïcin nach mehrstündigem Stehen eine schön-violette Färbung (M., *C.* **1899** I, 1297).

Benzoylcapsaïcin $C_{25}H_{32}O_4N = C_{17}H_{24}NO(O.CO.C_6H_5)(O.CH_3)$. *B.* Durch Benzoylirung von Capsaïcin (s. o.) in alkalischer Lösung (M., *C.* **1899** I, 294). — Nadeln. Schmelzp.: 74°.

20. *Cardol (*S. 625*) $C_{32}H_{50}O_3.H_2O$ (SPIEGEL, DOBRIN, *C.* **1896** I, 112). Erstarrt noch nicht bei —20°. Löslich in conc. Alkalien. Liefert bei Destillation über Zinkstaub u. a. Carden (Spl. Bd. II, S. 87). Durch Salpetersäure (D: 1,4) entstehen Oxalsäure, eine in mikroskopischen Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{30}H_{51}O_{12}N$ vom Schmelzp.: 105° und Cardolsäure (s. u.) neben einer in Wasser unlöslichen gelbrothen Masse, welche bei Reduction einen Pentadekylalkohol ergiebt. Durch $KMnO_4$ entstehen CO_2, Oxalsäure, geringe Mengen Essigsäure und Ameisensäure, Cardsäure (s. u.) und Cardensäure (s. u.). Bei längerem Erwärmen mit conc. Schwefelsäure wird u. a. Isopropylschwefelsäure gebildet. Reines Cardol wirkt nicht blasenziehend, nimmt aber diese Eigenschaft beim Stehen an Luft, wobei es sich dunkel färbt, in geringem Grade an.

Acetylverbindung des Cardols $C_{32}H_{51}O_4.CO.CH_3$. Braunes Oel. Unlöslich in Wasser und kaltem verdünnten Alkohol, löslich in absolutem Alkohol und Aether (S., D., *C.* **1896** I, 112).

Cardolsäure $C_{15}H_{28}O_7$. *B.* Durch Oxydation von Cardol mit conc. Salpetersäure (SPIEGEL, DOBRIN, *C.*, **1896** I, 112). — Krystallisirt aus Wasser in Nädelchen. Schmelzpunkt: 120°. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Zweibasische Säure. Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich. Kupfersalz blaugrün. Amorph. Unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_{15}H_{26}O_7$. Schwach gelblich; in Wasser ganz unlöslich; am Licht leicht zersetzlich.

Cardensäure $C_{16}H_{30}O_7$. *B.* Durch Oxydation von Cardol mit $KMnO_4$ (S., D., *C.* **1896** I, 112). — Krystallisirt aus Wasser in zu Rosetten gruppirten Nädelchen, die bei 115° sintern, bei 128° schmelzen. — NH_4-Salz. Säulenförmige Kryställchen. Leicht löslich in Wasser. — Natriumsalz. Rosetten, aus kurzen, breiten Nadeln bestehend. — $Ag.C_{16}H_{29}O_7$. Bei vorsichtigem Erwärmen in Wasser unverändert löslich.

Cardsäure $C_{13}H_{24}O_5$. *B.* Durch Oxydation von Cardol mit $KMnO_4$ (S., D., *C.* **1896** I, 112). — Weiche, gelbe Masse von buttersäureartigem Geruch. Schmilzt klar bei 89°. Unlöslich in Wasser. — NH_4-Salz: ziemlich schwer löslich. — Silbersalz: gelber, amorpher Niederschlag, äusserst zersetzlich.

24. *Cascarin (*S. 627*). Ueber die Glykoside der Cascara sagrada vgl. auch: DOHME, ENGELHARDT, *Am. Soc.* **20**, 542.

25. *Ceratophyllin (*S. 627*) *ist identisch mit Betorcinolcarbonsäuremethylester $C_8H_9O_2.CO_2.CH_3$ („Atrarsäure", Spl. Bd. II, S. 1220); daher hier zu streichen! (O. Hesse, B.* **30**, *1987).*

26. *Cerin (*S. 627*) (*vgl. auch Phellylalkohol, Hptw. Bd. II, S. 1067*). Zusammensetzung: $C_{30}H_{50}O_2$, $C_{32}H_{54}O_2$? (THOMS, *P. C. H.* **39**, 699); $C_{27}H_{44}O_2$? (ISTRATI, OSTROGOVICH, *C. r.* **128**, 1581). Cerin ist enthalten im Chloroformauszug des Korkes zusammen mit Friedelin (s. u.), von dem es durch fractionirte Krystallisation aus Chloroform getrennt wird. Cerin ist der schwerer, Friedelin der leichter lösliche Theil (I., O., *C. r.* **128**, 1581). — *Darst.* Man extrahirt Kork mit Aether. Den erhaltenen Extract behandelt man mit kaltem Aether, kocht das Ungelöste mit 5%iger Sodalösung, dann mit 5%iger Kalilauge und krystallisirt dann aus Essigester (TH, *P. C. H.* **39**, 699). — Atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 249° (TH.); 234—234,5° (corr.) (I., O.). Ziemlich löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Essigäther, sehr wenig in Aether, löslich in Aethylenbromid, Nitrobenzol und Phenol. 89 ccm siedendes Chloroform, 302 ccm Chloroform von 23°, 429 ccm siedender 99%iger Alkohol und 1353 ccm 99%iger Alkohol von 26° lösen 1 g Cerin. $\alpha[D]$ für eine gesättigte, 0,3306%ige Chloroformlösung bei 24°: —84,69° (I., O., *C. r.* **128**, 1582). Die Lösung in Essigsäureanhydrid giebt mit rauchender Schwefelsäure weinrothe Färbung.

Friedelin $C_{43}H_{70}O_2$. *V.* Im Chloroformauszug des Korkes, zusammen mit Cerin, von dem es durch fractionirte Krystallisation aus Chloroform getrennt wird; Friedelin ist der leichter lösliche Theil (ISTRATI, OSTROGOVICH, *C. r.* **128**, 1581). — Weisse, sehr glänzende, abgeplattete Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 263—263,5° (corr.). Leichter löslich als

Cerin; 3,5 ccm siedendes Chloroform, 8,6 ccm Chloroform von 23°, 264 ccm siedender 99%iger Alkohol und 1982 ccm 99%iger Alkohol von 21° lösen 1 g Friedelin. $\alpha[_D]$ für eine 0,821%ige Lösung in Chloroform bei 24°: $-48,72°$. Die Lösung in Essigsäureanhydrid giebt mit rauchender Schwefelsäure weinrothe Färbung.

*Phellonsäure (*S. 627, Z. 27 v. o.*) vgl. auch: Fränkel, Friedländer, *C.* **1899** I, 191.

30. *Chrysin, 1,3-Dioxyflavon $C_{15}H_{10}O_4$ = (*S. 627—628*). *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 2,4,6-Trimethoxy-ω-Benzoylacetophenon (S. 227) mit conc. Jodwasserstoffsäure (Synthese) (Emilewicz, v. Kostanecki, Tambor, *B.* **32**, 2449).

O
HO C.C_6H_5
CH
OH CO

*Chrysinmethyläther, Tectochrysin $C_{16}H_{12}O_4$ = $CH_3.O.C_{15}H_9O_3$ (*S. 628*). Krystallographische Untersuchung des synthetischen Tectochrysins: Fock, *B.* **33**, 1990 Anm.

34a. Confluentin $C_{37}H_{50}O_{10}$ (Zopf, *A.* **321**, 37). *V.* In der Flechte Lecidea confluens (Z., *A.* **306**, 307). — Weisse Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 147—148°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in kaltem Chloroform und heissem Alkohol, sehr wenig in kaltem Benzol. Die alkoholische Lösung röthet Lackmus und färbt sich mit sehr kleinen Mengen $FeCl_3$-Lösung rothbräunlich. Spaltet sich mit Kali in CO_2, eine flüchtige Substanz von eigenthümlichem Geruch und einem phenolartigen Körper vom Schmelzp.: 52°.

36a. Derrid $C_{33}H_{30}O_{10} = C_{30}H_{21}O_7(O.CH_3)_3$. *V.* Indisches Fischgift, in der auf Java wachsenden Pflanze Derris elliptica enthalten (van Sillevoldt, *C.* **1899** II, 588; *Ar.* **237**, 599). — *Darst.* Die vorher mit kaltem Wasser ausgezogene und wieder getrocknete Wurzel wird mit 96%igem Alkohol ausgekocht. Beim Eindampfen des mit $^1/_5$ Wasser versetzten alkoholischen Auszugs scheidet sich rohes Derrid harzig ab, welches, mit Wasser gewaschen und getrocknet, mittels Petroleumäther von fettigen Substanzen befreit, dann mit $^1/_2$%iger Kalilauge durchgeschüttelt und in Aether gelöst wird, wobei ungiftiges gelbes Anhydroderrid theilweise zurückbleibt; durch fractionirte Fällung der ätherischen Lösung mit Petroleumäther wird das Derrid schliesslich rein gewonnen (v. S.). — Hellgelbes, aromatisch betäubend schmeckendes Pulver. Schmelzp.: ca. 73°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, sehr wenig in Petroleumäther und Wasser. Giebt weder Acetyl- noch Benzoylderivate. Wird durch alkoholische Salzsäure in Anhydroderrid (s. u.) übergeführt.

Anhydroderrid $C_{33}H_{28}O_9 = C_{30}H_{19}O_6(O.CH_3)_3$. *V.* In der Wurzel von Derris elliptica (v. S., *Ar.* **237**, 602). — *Darst.* Scheidet sich nach 10 Minuten langem Einleiten von HCl in kalte, 10%ige, alkoholische Derridlösung aus (v. S.). — Hellgelbe Nadeln mit $^1/_2H_2O$ aus Alkohol. Schmelzp.: ca. 214°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol, Aether und Petroleumäther. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (mit etwas Essigsäureanhydrid) entsteht unter Abspaltung von 3 Mol. CH_3J eine Verbindung $C_{30}H_{19}O_6(OH)_3$ (Nadeln).

39. *Elaterin (*S. 630—631*). *V.* Ist im Saft der Frucht von Ecballium elaterium höchstwahrscheinlich in Form eines Glykosids vorhanden, welches durch Einwirkung des gleichzeitig anwesenden Ferments „Elaterase" gespalten wird (Berg, *Bl.* [3] **17**, 85).

39a. Erysimin $(C_4H_7O_2)_n$. *V.* In dem Samen von Erysimum aureum (Schlagdenhauffen, Reeb, *C. r.* **131**, 753). — Amorphe, hellgelbe, etwas hygroskopische Masse. Schmelzp.: 190°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und CS_2. Ist ein starkes Herzgift.

42a. Everniol. *V.* Im Mark der Flechte Evernia furfuracea (L.) (Zopf, *A.* **297**, 304). — Verfilzte Nädelchen aus Aether. Schmelzp.: 194—195°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Aether und $CHCl_3$, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Wasser und Petroleumäther. Lösung in conc. Schwefelsäure farblos, in Natronlauge gelbgrünlich. Wird von $FeCl_3$ violett oder blauviolett gefärbt. Ist wahrscheinlich ein Phenol.

Nach Hesse, *J. pr.* [2] **63**, 535 ist Everniol vielleicht Evernursäure (Spl. Bd. II, S. 1235).

44. *Bestandtheile der Galgantwurzel (*S. 631—632*).

1) *Kämpferid $C_{16}H_{12}O_6$ (*S. 631—632*). Constitution: (α, 1, 3-Trioxy-4′-Methoxyflavon)(?) (vgl. Herstein,

O
HO C.$C_6H_4(O.CH_3)^4$
C.OH
OH CO

v. KOSTANECKI, *B.* **32**, 318). *Darst.* Aus Galangawurzelextract: CIAMICIAN, SILBER, *B.* **32**, 861; TESTONI, *G.* **30** II, 331. — Goldgelbe Nadeln aus Methylalkohol, $C_{16}H_{12}O_6 + CH_3OH$, die ihren Krystallalkohol bei 100° verlieren. Schmelzp.: 227—229°. Geruch- und geschmacklos. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt. Verwandelt sich beim Erhitzen in ein fahles, gelbes Pulver.

Kämpferol, α-1,3,4′-Tetraoxyflavon(?) $C_{15}H_{10}O_6 = (HO)_2^{1,3}C_6H_2<{}^{O-C.C_6H_4(OH)^4}_{CO.\ddot{C}.OH}$ (?)

V. In den Blüthen von Delphinium consolida und Delphinium zalil (A. G. PERKIN, WILKINSON, *Soc.* **81**, 585). — *B.* Durch Kochen von Kämpferid mit conc. Jodwasserstoffsäure (v. KOSTANECKI, RÓZYCKI, *B.* **34**, 3723 Anm.). Aus Robinin (S. 449) durch Zersetzung mit Säure (P., *Soc.* **81**, 472; vgl. auch SCHMIDT, *C.* **1901** II, 121). — Gelbliche Nädelchen mit $1H_2O$ aus Alkohol. Schmelzp.: 271° (v. K., R.); 276—277° (P.). Die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt nach einiger Zeit blau. Beim Schmelzen mit Alkali entsteht p-Oxybenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 906) und Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614). Liefert Salze mit Alkalien und ebenso mit Mineralsäuren in Gegenwart von Essigsäure. — $K.C_{15}H_9O_6$. Wird durch Wasser unter Abscheidung des freien Farbstoffes zersetzt. — $HCl.C_{15}H_{10}O_6$. Zersetzt sich bei 100°. — $HBr.C_{15}H_{10}O_6$. Zersetzt sich bei 100°. — $HJ.C_{15}H_{10}O_6$. Beständiger als Chlor- und Bromhydrat. — $H_2SO_4.C_{15}H_{10}O_6$. Orangerothe Nadeln.

Tetraacetylkämpferol $C_{23}H_{18}O_{10} = C_{15}H_6O_6(C_2H_3O)_4$. Beginnt bei 116° zu schmelzen, ist bei 120° völlig flüssig, wird bei höherem Erhitzen wieder fest und schmilzt dann abermals bei 181—182° (P., W., *Soc.* **81**, 587).

Tribromkämpferol $C_{15}H_7O_6Br_3$. *B.* Aus Kämpferol (s. o.) und Brom in Essigsäure (P., W., *Soc.* **81**, 587). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 275—277°. Schwer löslich in heisser Essigsäure, löslich in Alkalien mit orangegelber Farbe.

Verbindung $C_{19}H_{20}O_6 = C_{15}H_8O_3(CH_3)(O.CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Kämpferid mit der berechneten Menge KOH und überschüssigem CH_3J in Methylalkohol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **32**, 863; vgl. TESTONI, *G.* **30** II, 333). Daneben entstehen Producte vom Schmelzp.: 154—155° und 138—140°. — Aus Methylalkohol quadratische oder rectanguläre Tafeln. Schmelzp.: 178°. Enthält 25,72 % $O.CH_3$.

Methyldiäthyläther des Kämpferols, Diäthyläther des Kämpferids $C_{20}H_{20}O_6 = C_{16}H_{10}O_4(O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Aethylirung des Kämpferids mittels C_2H_5J (T., *G.* **30** II, 334). — Aus Methylalkohol gelbe Nadeln. Schmelzp.: 137—139°. Leicht löslich in organischen Solventien, unlöslich in Wasser, löslich in warmer alkoholischer Kalilaugelösung, aus der sich beim Abkühlen das Kaliumsalz absetzt. Giebt bei der Spaltung mit Alkali Phloroglucin-Monoäthyläther (Spl. Bd. II, S. 615) und Anissäure (Spl. Bd. II, S. 906).

Verbindung $C_{22}H_{24}O_6 = C_{15}H_6O_3(C_2H_5)(O.CH_3)(O.C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Aethylirung von Kämpferid neben dem Diäthyläther (s. o.) (T., *G.* **30** II, 335). — Aus Petroleumäther baumwollartige gelbe Nadeln. Schmelzp.: 125—126°.

Die im Hptw. Bd. III, S. 632, Z. 20 v. o. als ***Diacetylderivat** $C_{20}H_{16}O_8$ *aufgeführte Verbindung ist als* **Methyläthertriacetylkämpferol, Triacetylkämpferid** $C_{22}H_{18}O_9 = C_{15}H_6O_5(CO.CH_3)_3(O.CH_3)$ *erkannt worden.* Fast farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 193—195° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **32**, 862; TESTONI, *G.* **30** II, 332). Enthält 7,10 % $O.CH_3$.

Tetraacetylkämpferol $C_{23}H_{18}O_{10} = C_{15}H_6O_2(O.CO.CH_3)_4$. Prismatische Nadeln aus Alkohol (v. KOSTANECKI, RÓZYCKI, *B.* **34**, 3723 Anm.).

Methyläthertribenzoylkämpferol, Tribenzoylderivat des Kämpferids $C_{37}H_{24}O_9 = C_{15}H_6O_5(C_7H_5O)_3(O.CH_3)$. *B.* Beim Behandeln des Kämpferids mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung (T., *G.* **30** II, 332). — Aus Eisessig weisse Krystalle. Schmelzp.: 177—178°.

Ein **Glykosid des Kämpferols** ist das **Robinin**, s. S. 449.

2) ***Galangin** $C_{15}H_{10}O_5$ = (α,1,3-Trioxyflavon)(?) (*S. 632*). *V.* Im alkoholischen Extract der Galangawurzel neben seinem Monomethyläther (s. u.) und Kämpferid (S. 463—464) (TESTONI, *G.* **30** II, 327). — Aus Benzol dünne Schuppen, $C_{15}H_{10}O_5 + {}^1/_2C_6H_6$, die bei 100° ihr Krystallbenzol verlieren. Schmelzp.: 219° bis 221° (T., *G.* **30** II, 338).

(Strukturformel: O; HO; C.C₆H₅; C.OH; OH CO)

α-Monomethyläther des Galangins $C_{16}H_{12}O_5 = C_{15}H_9O_4.O.CH_3$ (vgl. A. G. PERKIN, ALLISON, *Soc.* **81**, 472). *V.* Im alkoholischen Extract der Galangawurzel neben Galangin und Kämpferid (S. 463—464) (T., *G.* **30** II, 336). — Hellgelbe, quadratische Tafeln aus Methylalkohol. Schmilzt gegen 300°. Löslich in conc. Kalilauge mit intensiv gelber Farbe. Aus der

entsprechenden Natronlösung fällt sogleich das Natriumsalz in feinen gelben Nadeln aus. Die gelbgefärbte Lösung in conc. Schwefelsäure zeigt alsbald grüne Fluorescenz. Giebt mit Jodwasserstoffsäure Galangin. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure und Oxalsäure (T.). Beim Durchsaugen von Luft durch die alkalische Lösung entstehen Benzoësäure und Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614) (P., A.).

Diacetylderivat des Galanginmonomethyläthers $C_{20}H_{16}O_7 = C_{16}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$. *B.* Bei ca. 3-stdg. Erhitzen von 2 g des Galanginmonomethyläthers (S. 464) mit 20 ccm Acetanhydrid (TESTONI, *G.* **30** II, 337). — Gelblichweisse Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 175—176°. Addirt zwei Atome Brom.

Dibromid des Diacetats vom Galanginmonomethyläther $C_{20}H_{16}O_7Br_2$. *B.* Aus dem Diacetylderivat des Galanginmonomethyläthers (s. o.) durch Addition von Brom (T., *G.* **30** II, 337). — Aus Eisessig gelbe Nadeln. Schmelzp.: 202°.

3) ***Alpinin** (*S. 632, Z. 8 v. u.*) *wurde als Gemenge von Galangin* (S. 464) *und Kämpferid* (S. 463—464) *erkannt* (TESTONI, *G.* **30** II, 327).

46a. Gossypol $C_{13}H_{14}O_4$(? oder $C_{32}H_{34}O_{10}$) $= C_{13}H_{12}O_2(OH)_2$. *V.* In den Baumwollsamen (MARCHLEWSKI, *J. pr.* [2] **60**, 84). — *Darst.* Aus den Natronreinigungslaugen des Baumwollsamenöls entsteht, nach Entfernung der Fettsäuren durch Kalk, ein dunkles Product, das durch Krystallisation aus Eisessig und Fällen der alkoholischen Lösung mit Essigsäure (von 50%) gereinigt wird (M.). — Goldschimmernde Schüppchen (mikroskpische Prismen). Schmelzp.: 188°. In organischen Mitteln leicht löslich, in Wasser unlöslich. H_2SO_4 löst mit kirschrother Farbe. Die alkalische Lösung verfärbt sich schnell von Gelb nach Violett und verblasst dann. Oxydirt sich sehr leicht und reducirt FEHLINGsche und ammoniakalische Silberlösung. Färbt schwach und ist eine Beize. — $Pb.C_{13}H_{12}O_4$. Unlöslicher Niederschlag. Wird durch H_2SO_4 und H_2S nicht zersetzt.

46b. Hämatommin $C_{10}H_{16}O$. *V.* In Hämatomma coccineum var. abortivum (HESSE, *J. pr.* [2] **65**, 560). — Weisses Krystallpulver (aus heissem Eisessig durch Wasser.) Schmelzpunkt: 143—144°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether und heissem Eisessig. Ist neutral. Zeigt in alkoholischer Lösung keine Reactionen mit $FeCl_3$ oder Chlorkalk.

S. 633, Z. 9 v. u. statt: „$C_{22}H_{22}O_{10}$“ lies: „$C_{32}H_{22}O_{10}$“.

53. *Kosin (*S. 634*) und andere Bestandtheile der Kosoblüthen.

Krystallinisches Kosin scheidet sich bei 1—2-wöchentlichem Stehen einer Lösung von Kussin (aus Kussoblüthen durch Einwirkung von $Ca(OH)_2$ in verdünntem Alkohol gewonnen) in Eisessig oder Alkohol ab (KONDAKOW, SCHATZ, *Ar.* **237**, 494). Beim Behandeln von Kussin mit 50%igem Barytwasser, geht Kosin in Lösung, aus welcher es mit Essigsäure in gelblichen Flocken ausfällt (K., SCH.). — Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, in kohlensauren Alkalien nur beim Erwärmen löslich.

Das Kosin des Handels (Schmelzp.: 142°) ist kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus einem Gemisch von α-Kosin (Hauptbestandtheil, s. u.) und β-Kosin (S. 466) (LOBECK, *Ar.* **239**, 673). Ist in den Kosoblüthen wahrscheinlich nicht präformirt.

α-Kosin $C_{23}H_{30}O_7$ oder $C_{22}H_{26}O_7$. *B.* Ist der Hauptbestandtheil des käuflichen Kosins und wird aus diesem durch häufiges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gewonnen (DACCOMO, MALAGNINI, *C.* **1897** II, 1076; L., *Ar.* **239**, 673). — *B.* Bei der Spaltung des Kosotoxins (S. 466) neben anderen Producten (L., *Ar.* **239**, 88). — Citronengelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 160° (L.); 161° (D., M.). In Alkohol schwerer löslich als die β-Verbindung (s. u.); unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, sehr leicht in Kalilauge. Reducirt FEHLINGsche Lösung nicht, wohl aber ammoniakalische Silbernitratlösung. Reagirt nicht mit Hydroxylamin, wohl aber mit Phenylhydrazin. Liefert bei der Oxydation mit Brom oder Jod in alkalischer Lösung Isobuttersäure (Spl. Bd I, S. 152) neben $CHBr_3$ bezw. CHJ_3 (D., M.). Liefert bei der Spaltung mit Zinkstaub und Natronlauge oder mit conc. Schwefelsäure neben anderen Producten Methylphloroglucinmonomethyläther vom Schmelzp.: 91° (wasserhaltig) (Spl. Bd. II, S. 620, Z. 24 v. o.) (L.). Eine Lösung des α-Kosins in absolutem Aether entwickelt auf Zusatz von Natrium Wasserstoff. α-Kosin enthält zwei Methoxylgruppen. Es ist physiologisch unwirksam.

Durch Acetylirung bezw. Benzoylirung entstehen ein Triacetylderivat $C_{28}H_{32}O_{10}$ und ein Tribenzoylderivat $C_{43}H_{38}O_{10}$, welche beide weisse Kryställchen bilden (D.,

M.). Letzteres schmilzt bei 174—175° nach vorherigem Sintern, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Alkalicarbonaten und Ammoniak (L., *Ar.* **239**, 675).

β-Kosin $C_{23}H_{30}O_7$. *B.* Ist im käuflichen Kosin enthalten und wird aus diesem durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten (L., *Ar.* **239**, 673). — Intensiv gelb gefärbte Prismen. Schmelzp.: 120°. In Alkohol leichter löslich als die *α*-Verbindung (S. 465). Zeigt alle Reactionen des *α*-Kosins, enthält gleichfalls zwei Methoxylgruppen und ist physiologisch unwirksam.

Amorphes Kosin $C_{22}H_{30}O_7$ oder $C_{22}H_{32}O_7$. *B.* Fällt aus einer Lösung von krystallinischem Kosin (s. o.) in Alkalien auf Zusatz von Säuren (H_3PO_4) oder aus einer Barytwasserlösung beim Einleiten von CO_2 in neutral reagirenden Flocken aus (Kondakow, Schatz, *Ar.* **237**, 496). — Schmelzp.: 142°. Wirkt nicht giftig auf Frösche.

Protokosin $C_{29}H_{38}O_9$. *V.* In den Kosoblüthen (Leichsenring, *B.* **27** Ref., 311). — *B.* Aus seinem Anhydrid (s. u.) durch Einwirkung von wasserhaltigem Alkohol (Lobeck, *Ar.* **239**, 683). — Zur *Darst.:* s. Lo., *Ar.* **239**, 681. — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 176° (Leichs.). Enthält zwei Methoxylgruppen. Ist physiologisch unwirksam.

Protokosinanhydrid $C_{58}H_{74}O_{17}$. *Darst.* aus Rohkosin s.: Lo., *Ar.* **239**, 681. — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, heissem Alkohol und conc. Schwefelsäure, sehr wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Färbt sich in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ schwarzbraun. Reducirt in der Hitze ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, alkalische Kupferlösung dagegen nicht, entwickelt beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung den Geruch nach Buttersäure. Liefert beim Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Alkohol Protokosin (s. o.).

Kosotoxin. Zusammensetzung: $C_{26}H_{34}O_{10}$, wahrscheinlich zu verdoppeln: $C_{52}H_{68}O_{20}$ (Lobeck, *Ar.* **239**, 685). *V.* In den Kosoblüthen (Leichsenring, *B.* **27** Ref., 311; Kondakow, Schatz, *Ar.* **237**, 503). — *Darst.* Aus den Producten, welche sich im ätherischen Extract der Blüthen befinden, durch Schütteln mit Sodalösung und darauffolgende Fällung der Sodalösung mit verdünnter Phosphorsäure (K., Sch.). — Amorph. Schmelzp.: 62° (Lo.); 76° (K., Sch.). Giebt mit $FeCl_3$ dunkelrothe, mit H_2SO_4 eine anfangs gelbe, dann roth werdende Färbung. Bei der Behandlung mit Barythydratlösung entstehen krystallinisches Kosin (S. 465) und flüchtige Säuren. 0,004 g tödten einen Frosch nach 75 Minuten. Enthält eine Methoxylgruppe (auf 26 C-Atome). Liefert bei der Spaltung durch Zinkstaub und Natronlauge neben Buttersäure und etwas Aceton Trimethyl- und Dimethyl-Phloroglucin und Kosin. Liefert bei der Spaltung durch conc. Schwefelsäure ausser Buttersäure Trimethylphloroglucin und Methylphloroglucinmonomethyläther.

α-Kosotoxin (65,36 % C, 7,07 % H). *B.* Aus einem aus minderwerthigen „abgerebelten“ Flores koso dargestellten ätherischen Extract (Lobeck, *Ar.* **239**, 693). — Amorpher, dem Kosotoxin (s. o.) sehr ähnlicher Körper, aber bedeutend giftiger als dieses. Schmelzp.: 68—69°. 0,001—0,002 g töten ein Frosch von 45—50 g Gewicht in 55—60 Minuten. Enthält Methoxylgruppen.

Kosidin $C_{31}H_{46}O_{11}$. *Darst.* aus Rohkosin s.: Lobeck, *Ar.* **239**, 681, 683. — Viereckige, fast farblose Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, heissem Alkohol und Alkalien, besitzt eine schwache, derjenigen des Kosotoxins (s. o.) ähnliche Wirkung. Reducirt in der Hitze ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und alkalische Kupferlösung. Wird in alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ tief dunkelbraunroth gefärbt, welche Farbe auf Zusatz von wenig Salzsäure wieder verschwindet. Löst sich in conc. Schwefelsäure beim Erwärmen mit dunkelrothbrauner Farbe unter Entwickelung von Buttergeruch auf. Enthält zwei Methoxylgruppen.

Verbindung $(C_{19}H_{12}O_{10})_n$. *V.* War in einem 1898 von Merck bezogenen ätherischen Kosoextract suspendirt (Lobeck, *Ar.* **239**, 694). — Gelblichweisses, aus mikroskopischen Nädelchen bestehendes Pulver; verbrennt auf dem Platinblech, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in heissem Alkohol, leicht in ätzenden Alkalien und Ammoniak mit rothbrauner Farbe, unlöslich in kaltem Alkohol, Wasser, Aether und Chloroform.

54a. Lapachonon $C_{16}H_{16}O_2$. *Darst.* Durch Destillation der Sägespähne von Lapacho-Holz mit Wasserdampf (Crosa, Manuelli, *C.* **1896** I, 374). — Rhomben aus Alkohol. Schmelzp.: 61,5°. Die Lösungen des Lapachonons nehmen im Lichte eine Färbung an, welche im Dunkeln wieder verschwindet. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Phtalsäure. Wird durch H_2SO_4, HCl, HBr, HJ, $CH_3.COCl$ und PCl_3 polymerisirt, und zwar entstehen in der Kälte zwei isomere Polymerisationsproducte (S. 467) der Zusammensetzung $(C_{16}H_{16}O_2)_2$ vom Schmelzp.: 163—164° und 257°; in der Wärme nur das höher schmelzende (M., *R. A. L.* [5] **9** II, 103). — Pikrate. $C_{16}H_{16}O_2.C_6H_3O_7N_3$. Schmelz-

punkt: 145°. — $2C_{16}H_{16}O_2.3C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 155—156°. — $C_{16}H_{16}O_2.4C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 153°.

Verbindung $(C_{16}H_{16}O_2)_2$ vom Schmelzp.: 163—164°. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 5 g Lapachonon in etwas überschüssigem PCl_3, neben Dichlorlapachonon (s. u.) und dem isomeren Körper vom Schmelzp.: 257° (s. u.) (M., *R. A. L.* [5] **9** II, 105). Bei der Einwirkung von gasförmigem HCl auf Lösungen des Lapachonons in Eisessig, Chloroform oder Alkohol bei niederer Temperatur (0—10°) (M.). — Krystalle. Schmelzpunkt: 163—164°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Essigsäure, in Aceton weniger, in Alkohol mehr löslich als sein Isomeres.

Verbindung $(C_{16}H_{16}O_2)_2$ vom Schmelzp.: 257°. *B.* Aus Lapachonon durch Polymerisation bei Einwirkung von H_2SO_4, HCl, HBr, HJ, $CH_3.COCl$ und PCl_3 (M., *R. A. L.* [5] **9** II, 103). — Krystalle. Schmelzp.: 257°. Löslich in Aceton, schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien.

Dichlorlapachonon $C_{16}H_{14}O_2Cl_2$. *B.* Aus Lapachonon und PCl_5 (Crosa, Manuelli, *C.* **1896** I, 374) bezw. PCl_3 (M., *R. A. L.* [5] **9** II, 105). — Schmelzp.: 108°.

Monobromlapachonon $C_{16}H_{15}O_2Br$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von 10 g Lapachonon in ca. 100 g Eisessig unter Kühlung eine Lösung von 7 g Brom in 10 g Eisessig und giesst in Wasser. Die sich ausscheidenden Krystalle werden behufs Befreiung von dem gleichzeitig entstandenen bromirten Oxydationsproduct $C_{15}H_{15}O_4Br$ (s. u.) mit einer zur völligen Lösung nicht ausreichenden Menge siedenden Alkohols behandelt, und die aus dieser Lösung gewonnenen Krystalle von den gleichzeitig gebildeten Harzsubstanzen durch Waschen mit kaltem Alkohol befreit. (Ausbeute ca. 10% vom Lapachonon) (M., *R. A. L.* [5] **9** II, 314). — Aus Alkohol weisse Prismen. Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in Essigsäure.

Verbindung $C_{15}H_{15}O_4Br = C_{15}H_{13}O_2Br(OH)_2$ (bromirtes Oxydationsproduct vom Lapachonon). *B.* Aus Lapachonon unter CO_2-Entwickelung a) in geringen Mengen bei Einwirkung von Brom in essigsaurer Lösung neben Monobromlapachonon (s. o.), b) in einer Ausbeute von ca. 40% des angewandten Lapachonons, wenn man über letzteres (10 g), in ca. 1 Liter Wasser suspendirt, zweckmässig im Dunkeln, einen mit Bromdämpfen gesättigten Luftstrom langsam (30 g Brom in ca. 3 Stunden) streichen lässt (M., *R. A. L.* [5] **9** II, 315). — Aus absolutem Alkohol gelbe Krystalle. Schmelzp.: 140°. Löslich in allen organischen Solventien.

Diacetylderivat $C_{19}H_{19}O_6Br = C_{15}H_{13}O_2Br(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Beim ¼-stdg. Erhitzen des Körpers $C_{15}H_{15}O_4Br$ (s. o.) mit etwas überschüssigem Acetanhydrid am Rückflusskühler (M., *R. A. L.* [5] **9** II, 316). — Aus Alkohol goldgelbe Blättchen. Schmilzt bei 132° und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Monoxim (der Verbindung $C_{15}H_{15}O_4Br$) $C_{15}H_{16}O_4NBr = C_{15}H_{15}O_3Br:NOH$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von 2 g $C_{15}H_{15}O_4Br$ (s. o.) in CH_3OH eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin in CH_3OH und fällt nach etwa 24 Stunden mit Wasser aus (M., *R. A. L.* [5] **9** II, 317). — Aus Benzin rothe Krystalle, die bei 140° sich schwärzen, aber noch nicht bei 250° geschmolzen sind. Sehr leicht löslich in organischen Solventien, weniger in Petroleumäther, schwer in Wasser.

Phenylhydrazon (der Verbindung $C_{15}H_{15}O_4Br$) $C_{21}H_{21}O_3N_2Br = C_{15}H_{15}O_3Br:N_2H.C_6H_5$. *B.* Man erhitzt eine Lösung von 2 g $C_{15}H_{15}O_4Br$ (s. o.) in Eisessig mit 5 g Phenylhydrazin einige Minuten am Rückflusskühler und versetzt mit Wasser (M., *R. A. L.* [5] **9** II, 317). — Aus Benzin krystallinische, fuchsinähnliche Masse, bei 150° sich schwärzend und bei höherer Temperatur sich zersetzend. Sehr leicht löslich in organischen Solventien, schwer in Petroleumäther.

S. 635, Z. 18 v. u. statt: „Lapersitin" lies: „Laserpitin".

56a. Lecanorol $C_{27}H_{30}O_9$. *V.* In der Flechte Lecanora sulphurea Schaer (Paternò, Crosa, *C.* **1894** I, 1157). In Lecanora atra (Hudson) Acharius und Lecanora grumosa (Zopf, *A.* **295**, 258, 262). — Tafeln aus Alkohol mit $1H_2O$. Schmelzp.: 92—93° (P., C.); 90—95° (Z.); die wasserfreie Substanz schmilzt bei 123—124°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Petroleumäther und CS_2, leicht in Aether, Benzol und Chloroform, löslich in Alkalien, unlöslich in Wasser. Wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt. Reducirt in alkoholischer Lösung $AgNO_3$ und Fehling'sche Lösung. Bei der Kalischmelze entsteht Capronsäure. — $Ag.C_{27}H_{29}O_9$.

56b. Leprarin $C_{19}H_{18}O_9$ (Kassner, *Ar.* **239**, 44). *V.* In der Flechte Lepraria latebrarum Ach. (= Lepra latebrarum auct.) neben Rocellsäure (Zopf, *A.* **295**, 290; **297**, 310). — Mikroskopische Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 155° (Z.). Krystallisirt

aus Chloroform + Ligroïn mit 1 Mol. Chloroform in Tafeln vom Schmelzp.: 156° (K.). $\alpha[_D]^{17}$: + 13,4° in 0,7301%iger chloroformischer Lösung (SALKOWSKI, *A.* **319**, 392). Krystallisirt aus Aether in Prismen vom Schmelzp.: 155°. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol sinkt der Schmelzpunkt auf 153°. Sehr wenig löslich in Wasser, Aether und Benzol, leicht in Chloroform, Eisessig und siedendem absoluten Alkohol. Schmeckt bitter. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und färbt sich mit $FeCl_3$ roth bis rothbraun (Z., *A.* **313**, 318). Löslich in Säuren und in Alkalien. Beim Kochen mit Methylalkohol entsteht „Leprarinin" (Schmelzp.: 135°), mit Aethylalkohol „Lepraridin" (Schmelzpunkt: 121—122°), mit Propylalkohol „Lepralin" (Schmelzp.: 100°).

59. *Limettin, Citropten $C_{11}H_{10}O_4$ = (*S. 636*). Ist 4,6-Dimethoxycumarin (v. KOSTANECKI, DE RUYTER DE WILDT, *B.* **35**, 861; TILDEN, BURROWS, *Soc.* **81**, 508). — *Darst.* Die schmierigen Rückstände der Citronenöldestillation rührt man mit Aether an und krystallisirt das abgeschiedene Citropten anfänglich aus Aceton + Methylalkohol, dann aus verdünntem Alkohol + Thierkohle um (SCHMIDT, *C.* **1901** II, 809). — Farblose, sublimirbare Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 146—147°. Löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz und in Chloroform, unlöslich in kalter, verdünnter Kalilauge. Wird durch Kochen mit verdünnter Kalilauge gelöst; die entstandene, beim Ansäuern abgeschiedene Säure (Dimethoxycumarsäure, s. u.) geht rasch in ihr Anhydrid, das Citropten, wieder über. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Essigsäure und Phloroglucin (T., B.).

[Strukturformel: CH_3O, O, CO, CH, CH, CH_3O]

Citroptendibromid $C_{11}H_{10}O_4Br_2$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 250—260° (SCHMIDT, *C.* **1901** II, 809).

4,6-Dimethoxycumarsäure $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3O)_2C_6H_2<^{CH:CH.CO_2H}_{OH}$. Natriumsalz $Na_2.C_{11}H_{10}O_5$ entsteht bei Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Limettin mit überschüssigem Natriumäthylat (T., B., *Soc.* **81**, 511) Unlöslich in absolutem, sehr leicht löslich in wenig Wasser enthaltendem Alkohol. — $Ag_2.C_{11}H_{10}O_5$ aus dem Natriumsalz und $Ag.NO_3$. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Monochlorlimettin $C_{11}H_9O_4Cl = (CH_3O)_2C_6HCl<^{CH:CH}_{O—CO}$. *B.* Aus Limettin und Chlor (TILDEN, BURROWS, *Soc.* **81**, 510). — Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 242°. Wird durch Kalilauge nicht angegriffen.

Dichlorlimettin $C_{11}H_8O_4Cl_2 = (CH_3O)_2C_6HCl<^{CH:CCl}_{O—CO}$. *B.* Aus Limettin und Chlor in Gegenwart von etwas Jod (T., B., *Soc.* **81**, 510). — Schmelzp.: 275°. Bei Einwirkung von Alkali entsteht Monochlordimethoxycumarilsäure (S. 527).

*Dibromlimettin $C_{11}H_8O_4Br_2 = (CH_3O)_2C_6HBr<^{CH:CBr}_{O—CO}$ (*S. 636*). Bei Einwirkung von KOH entsteht Brom-3,5-Dimethoxycumarilsäure (S. 527) (T., B., *Soc.* **81**, 508).

62a. Maltol *s. Hptw. Bd. II, S. 1018 und Spl. Bd. II, S. 614, sowie Hptw. Bd. III, S. 726 und Spl. Bd. III, S. 519—520.*

67a. Bestandtheile des **Mutterkorns.** Ueber stickstofffreie Bestandtheile des Mutterkorns s.: JACOBY, *A. Pth.* **39**, 85. *Alkaloïd des Mutterkorns s. Ergotinin, Hptw. Bd. III, S. 881—882.*

Chrysotoxin $C_{21}H_{22}O_9$ (?). Aus Mutterkorn durch Aether ausziehbar. Gelbes Pulver. Krystallisirt aus Aether in feinen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aether, Essigäther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Petroläther, Wasser und verdünnten Säuren. In Alkalien mit intensiv goldgelber Farbe löslich; aus den alkalischen Lösungen nach kurzer Zeit durch CO_2 unverändert fällbar. Bei längerer Berührung mit überschüssigen Alkalien wird es in die „Ergochrysinsäure" verwandelt, die durch CO_2 nicht mehr fällbar ist (J., *A. Pth.* **39**, 90; vgl. D.R.P. 87098; *Frdl.* **IV**, 1248).

68. *Myristicin $C_{12}H_{14}O_3 = (CH_2O_2)C_6H_2(O.CH_3).C_4H_7$ (*S. 638*) (vgl. SEMMLER, *B.* **24**, 3820).

69. *Myroxocarpin $C_{24}H_{34}O_8$ (*S. 638*). Vgl. dazu: TSCHIRCH, GERMANN, *Ar.* **234**, 641.

69a. Nephrin und Nephromin.

Nephrin $C_{20}H_{32} + H_2O$ (Hydrat eines Diterpens?). *V.* In Nephroniumarten (O. Hesse, *J. pr.* [2] **57**, 443). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und Kalilauge.

Nephromin $C_{16}H_{12}O_6$. *V.* In Nephronium lusitanicum neben Nephrin (s. o.) (H., *B.* **30**, 1989; *J. pr.* [2] **57**, 444). — Ockerfarbene Nadeln. Schmilzt gegen 196° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich in Benzol, schwer in Petroläther. In Alkalien mit purpurrother Farbe löslich; die Lösung zersetzt sich bei Luftzutritt.

69b. Nepodin *s. S. 324.*

72. *Onocerin, Onocol (*S. 638*) $C_{26}H_{44}O_2$ (Thoms, *B.* **29**, 2985).

Darst. Man kocht Ononiswurzel mit Alkohol von 90% aus und behandelt die beim Erkalten der eingeengten Auszüge erhaltenen Abscheidungen mit Alkohol von 60%, wobei das Onocerin ungelöst bleibt (T.). — Mikroskopische Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 232°. 100 Thle. heissen, absoluten Alkohols lösen 0,25 Thl. Schwer löslich in Essigester, Aether und Chloroform, ziemlich leicht in Fuselöl, unlöslich in Wasser. Bei der Oxydation mit CrO_3 + Eisessig entsteht Onoketon (S. 218).

Diacetylderivat $C_{30}H_{48}O_4 = C_{26}H_{42}O_2(C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Kochen von Onocerin und Essigsäureanhydrid (T.). — Krystalle. Schmelzp.: gegen 224°.

Dibenzoylderivat $C_{40}H_{52}O_4 = C_{26}H_{42}O_2(C_7H_5O)_2$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von Onocerin mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 725) (T.). — Schmelzp.: 175—190°.

73a. Oroxylin $C_{19}H_{14}O_6$.

Darst. Man extrahirt die Rinde von Oroxylum indicum mit 90%igem Alkohol, concentrirt die Lösung und giesst sie in die achtfache Menge Wasser. Den Niederschlag sammelt man, wäscht mit Wasser aus und trocknet; sodann extrahirt man ihn zur Entfernung von Wachs, Fett und Harz erst mit Chloroform, dann mit Aether, endlich mit Petroleumäther und krystallisirt das zurückbleibende Oroxylin aus verdünntem Alkohol um (Naylor, Dyer, *Soc.* **79**, 954). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 225°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Aether, schwer in Chloroform, unlöslich in Wasser. Reducirt Silbersalze. Giebt mit Bleiacetat in alkoholischer Lösung hellrothe Fällung. Zersetzt sich mit Kalilauge unter Bildung von Benzoësäure neben wenig Phtalsäure. Mit $KMnO_4$ entsteht hauptsächlich Phtalsäure.

Triacetyloroxylin $C_{25}H_{20}O_9 = C_{19}H_{11}O_6(C_2H_3O)_3$. *B.* Aus Oroxylin und Acetanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat (N., D., *Soc.* **79**, 955). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 150—152° (unter theilweiser Zersetzung).

Dibromoroxylin $C_{19}H_{12}O_6Br_2$. *B.* Aus Oroxylin und Brom in Eisessig (N., D., *Soc.* **79**, 955). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

76. *Oxycannabin (*S. 639*) *ist hier zu streichen; vgl. Nitrocannabinolacton, S. 459.*

77a. Pachyrhizid $C_{30}H_{24}O_{10} = C_{28}H_{18}(O.CH_3)_2O_8$.

V. In den Samen von Pachyrhizus angulatus Rich. (van Sillevoldt, *C.* **1899** II, 588; *Ar.* **237**, 608). — *Darst.* Aus den Samen auf gleiche Weise wie Derrid (S. 463) (van S.). — Gelbgrünes, amorphes Pulver. Schmelzp.: ca. 81°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Aceton, CS_2 und Eisessig, schwer in Petroleumäther, unlöslich in Wasser. Betäubendes Fischgift. Giebt bei Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure Anhydropachyrhizid (s. u.). Reagirt mit Phenylhydrazin. Lässt sich weder acetyliren, noch benzoyliren.

Anhydropachyrhizid $C_{30}H_{22}O_9 = C_{28}H_{16}O_7(O.CH_3)_2$. *B.* Durch 7-stdg. Kochen von Pachyrhizid mit alkoholischer Salzsäure (van S., *Ar.* **237**, 611). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol) mit $^1/_2H_2O$. Schmelzp.: 182°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, ziemlich in Chloroform.

Verbindung $C_{29}H_{20}O_9$. *V.* In der Pflanze Pachyrhizus angulatus (neben Pachyrhizid, s. o.) (van Sillevoldt, *C.* **1899** II, 588; *Ar.* **237**, 611). — *Darst.* Bleibt bei der Reinigung des rohen Pachyrhizids mit Aether neben anderen Verbindungen unlöslich zurück (van S.). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 196°. Unlöslich in Aether.

S. 640, Z. 4 v. o. muss die Structurformel lauten: $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.C:CH.CH:$
$\quad O.CO.CH$

80. *Parmelin (*S. 640*). *Ist identisch mit Atranorin, vgl. Spl. Bd. II, S. 1219—1220* (O. HESSE, *B.* **30**, 359) *und daher hier zu streichen.*

80a. Perlatin $C_{21}H_{20}O_7 = C_{19}H_{14}O_5(O.CH_3)_2$. *V.* In Parmelia perlata (O. HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 413). — Blassgelbe, lange Prismen. Leicht löslich in Aether, heissem Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform. Färbt sich in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ dunkelbraunroth. Nicht löslich in Soda, löslich in verdünntem Alkali. Giebt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure: CH_3J und Norperlatin (blassgelbe Nadeln).

80b. Pertusarin $C_{30}H_{50}O_2$. *V.* In Pertusaria communis neben Cetrarsäure (Spl. Bd. II, S. 1219) und Pertusarsäure (Spl. Bd. II, S. 1238) und zwei anderen neutralen Körpern (Pertusaren $C_{60}H_{100}$ und Pertusaridin) (O. HESSE, *J. pr.* [2] **58**, 504). — Farb- und geschmacklose Blättchen. Schmelzp.: 235°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Alkalien. Wird von Salpetersäure (D: 1,4) auch in der Wärme nicht angegriffen.

81. *Peucedanin (*S. 640—641*) (Oreoselonmonomethyläther) $C_{15}H_{14}O_4 = C_{14}H_{11}O_3(O.CH_3)$. Bezüglich des Vorkommens in der Wurzel von Peucedanum officinale siehe: JASSOY, HAENSEL, *Ar.* **236**, 668; vgl. auch: POPPER, *M.* **19**, 268. — *Darst.* Aus rohem käuflichen Peucedanin durch Lösen in viel warmem Aether, wobei event. vorhandenes Oxypeucedanin (s. u.) zurückbleibt, und Versetzen des Filtrates mit reichlichen Mengen Petroleumäther. Aus dem Filtrat scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten das Peucedanin in gelblichen Nadeln ab, welche durch mehrmaliges Wiederholen dieses Reinigungsverfahrens schon sehr rein (Schmelzp.: 99°) werden. Zur vollkommenen Reinigung muss man diese Nadeln aus sehr verdünnten Lösungen weiter umkrystallisiren, die am wenigsten gefärbten Krystalle auslesen, mit etwas Aether abwaschen und dieses Verfahren öfters wiederholen (J., H.). — Farblose Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 109°. In Aether farblos löslich, sehr wenig löslich in Benzol und Petroleumäther (J., H.). Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOJAWLENSKY, *Ph. Ch.* **27**, 597. Inactiv. Giebt beim Zerreiben ein stark elektrisches Pulver. Mit Brom entsteht Bromoreoselon (S. 458), mit 30%iger Salpetersäure Nitrosooreoselon (S. 458). Lässt sich nicht acetyliren.

Oreoselon *und Derivate s. Hptw. Bd. III, S. 620 u. Spl. Bd. III, S. 458.*

*Oxypeucedanin (*S. 641*) $C_{30}H_{26}O_9$ (?). *V.* Findet sich zuweilen in geringer Menge im rohen Peucedanin; kann daraus durch Behandlung mit Aether, worin es unlöslich ist, gewonnen werden (JASSOY, HAENSEL, *Ar.* **236**, 691; vgl. ERDMANN, *J. pr.* **16**, 42). — Farblose, lichtbrechende, spindelförmige Krystalle (aus Chloroform und Aether). Schmelzp.: 140—141°.

83. *Physcion, Flechtenchrysophansäure $C_{16}H_{12}O_5 = (HO)_2C_{15}H_7O_2(O.CH_3)$ (*S. 641 bis 642*). Ueber das Vorkommen in Flechten vgl. ferner: THOMSON, *A.* **53**, 260; O. HESSE, *B.* **30**, 365, 1984; *J. pr.* [2] **57**, 439, 446; **58**, 534; ZOPF, *A.* **297**, 289, 291. — Orangegelbe, metallischglänzende Blättchen oder Nadeln (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 202—203° (Z.); 207—208° (H., *J. pr.* [2] **65**, 557). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol, $CHCl_3$ und Aceton. — Das Calcium- und Baryum-Salz sind purpurroth und unlöslich.

α-Methylphyscion $C_{17}H_{14}O_5 = C_{15}H_8(CH_3)_2O_5$. *B.* Ein Gemenge von Physcion und KOH wurde 72 Stunden lang bei 50—55° mit CH_3J und $CH_3.OH$ stehen gelassen; beim Lösen in heissem Eisessig scheidet sich die α-Verbindung aus, die β-Verbindung (s. u.) bleibt in Lösung (H., *J. pr.* [2] **57**, 438). — Chromgelbe Nädelchen. Schmelzpunkt: 205°.

β-Methylphyscion $C_{17}H_{14}O_5 = C_{15}H_8(CH_3)_2O_5$. *B.* Siehe oben α-Methylphyscion (H., *J. pr.* [2] **57**, 438). — Feurigrothe Nadeln. Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

S. 641, Z. 12 v. u. füge hinzu: Schmelzp.: 230°.

*Protophyscion $C_{15}H_{10}O_5$ (*S. 641—642*). *B.* Beim Erhitzen von Physcion mit 4 Thln. Eisessig und 4 Thln. rauchender Salzsäure im Rohre auf 100° (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 436).

*Protophyscihydron $C_{15}H_{12}O_4$ (*S. 642*). *B.* Bei längerer Einwirkung von HJ auf Physcion (H., *J. pr.* [2] **57**, 437).

*Physcianin (*S. 642*) *ist identisch mit β-Orcincarbonsäuremethylester (Spl. Bd. II, S. 1036), Atrarsäure (Spl. Bd. II, S. 1220) und Ceratophyllin (Hptw. Bd. III, S. 627 und Spl. Bd. III, S. 462)* (H., *B.* **30**, 1988), *daher hier zu streichen.*

*Physciol (*S. 642*) *ist identisch mit Atranorinsäure* (*Hptw. Bd. II, S. 2083 u. Spl. Bd. II, S. 1220*) *und daher hier zu streichen.*

84. *Physodin (*S. 642*). Konnte von ZOPF (*A.* **295**, 287) in Parmelia physodes nicht aufgefunden werden. Es war nach O. HESSE (*J. pr.* [2] **57**, 422) vielleicht verunreinigte Caprarsäure (s. Spl. Bd. II, S. 1234).

84a. Physol $C_{20}H_{24}O_5$. *V.* In Parmelia physodes neben Atranorin, Caprarsäure und Physodsäure (O. HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 415). — Amorphe Masse. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Schmelzp.: gegen 145°. Alkoholartiger Körper, der an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in Physodsäure übergeht.

86. *Pikrolichenin (*S. 642*), besser **Pikrolicheninsäure** $C_{40}H_{52}O_{10}$ zu nennen (ZOPF, *A.* **321**, 38). Schmelzp.: 178° (Z.). Ist eine echte Säure, da es sich in $NaHCO_3$-Lösung löst und aus der Lösung durch eine Säure unverändert wieder gefällt wird. Ist im Uebrigen gegen Bicarbonatlösung und Alkohol recht empfindlich.

86a. Pikroroccellin *s. Hptw. Bd. II, S. 1752—1753.*

87. *Pikrotoxin (*S. 642—644*). Pikrotoxin ist keine chemische Verbindung, sondern ein in constantem, aber nicht molekularem Verhältniss zusammenkrystallisirendes Gemisch von 54—55% Pikrotoxinin (s. u.) und 45—46% Pikrotin (s. u.), welches auch künstlich aus den beiden Bestandtheilen hergestellt werden kann (R. J. MEYER, BRUGER, *B.* **31**, 2958). — Schmelzp.: 199—200°. $[\alpha]_D^{16}$: $-29{,}26$ ($c = 4{,}10$) in absolutem Alkohol. Bei der Einwirkung von kalten Alkalilaugen wird das Pikrotoxinin in eine Säure, bei der Einwirkung von Bromwasser in Brompikrotoxinin (s. u.) übergeführt, während in beiden Fällen das Pikrotin unverändert bleibt (M., B.). Lässt man auf eine Spur Pikrotoxin 1—2 Tropfen einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Benzaldehyd tropfen und giebt vorsichtig 1 Tropfen reiner conc. Schwefelsäure zu, so färbt sich das Pikrotoxin deutlich roth (MELZER, *Fr.* **37**, 35).

***Pikrotoxinin** $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$ (*S. 643*). *Darst.* Man löst 10 g Brompikrotoxinin (s. u.) in 150 ccm 80—90%iger Essigsäure und fügt 3 g Zinkstaub hinzu; die überschüssige Essigsäure wird mit Wasserdampf abdestillirt (MEYER, BRUGER, *B.* **31**, 2965). — Farblose Nadeln ohne Krystallwasser aus heissem Wasser. Schmelzp.: 200—201°. $[\alpha]_D$: $-5{,}85°$ in Chloroform bei $c = 3{,}65$. Beim Verdunsten der kalten, wässerigen Lösung rhomboëdrische, wasserhaltige Tafeln. Schmeckt sehr bitter. Salzsäure polymerisirt in ätherischer Lösung zu Pikrotoxid (Hptw. Bd. III, S. 643). Reducirt in der Wärme FEHLING'sche Lösung. Indifferent gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Giebt mit HJ kein Alkyljodid. Geht durch Alkali in eine leicht veränderliche Säure über.

Diacetylderivat $C_{19}H_{20}O_8 = C_{15}H_{14}O_6(C_2H_3O)_2$. *B.* Durch Kochen von Pikrotoxinin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat oder mit Acetylchlorid (M., B., *B.* **31**, 2969). — Nadeln. Schmelzp.: 254—255°.

Chlorpikrotoxinin $C_{15}H_{15}O_6Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die heisse, wässerige Lösung von Pikrotoxin (s. o.) (M., B., *B.* **31**, 2966). — Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt: 272°.

***Brompikrotoxinin** $C_{15}H_{15}O_6Br$ (*S. 643*). *Darst.* Zu einer heissen, gesättigten Lösung von Pikrotoxin wird $^1/_4$ Vol. siedendes Wasser und bis zur Gelbfärbung Bromwasser zugesetzt (M., B., *B* **31**, 2966). — Schmelzp.: 259—260°. Leicht löslich in Chloroform. $[\alpha]_D^{17}$: $-132{,}5°$ in Chloroform bei $c = 1{,}0695$.

Jodpikrotoxinin $C_{15}H_{15}O_6J$. *B.* Man fügt zu einer heissen, wässerigen Lösung von Pikrotoxin Jodjodkaliumlösung und etwas Jodsäure (M., B., *B.* **31**, 2967). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 198—199°.

***Pikrotin** (*S. 643—644*) $C_{15}H_{18}O_7$. (Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt.) *Darst.* Das Filtrat von der Darstellung des Brompikrotoxinins (s. o.) wird eingedampft, der Rückstand mit Chloroform ausgekocht und aus Wasser umkrystallisirt (MEYER, BRUGER, *B.* **31**, 2970). — Schmelzp.: 248—250°. $[\alpha]_D$: $-64{,}7°$ ($c = 2{,}31$) in absolutem Alkohol.

Monacetylpikrotin $C_{17}H_{20}O_8 = C_{15}H_{17}O_7(C_2H_3O)$. *B.* Man kocht Pikrotin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, bis alles gelöst ist, und giesst in Wasser (M., B., *B.* **31**, 2972). — Weisse Tafeln (aus Benzol, Eisessig oder Alkohol). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Wasser. Schmelzp.: 244—245°.

Diacetylpikrotin $C_{19}H_{22}O_9 + 2H_2O = C_{15}H_{16}O_7(C_2H_3O)_2 + 2H_2O$. *B.* Man lässt Pikrotin (s. o.) mit Acetylchlorid 24 Stunden stehen und kocht bis zur Lösung; dann

wird mit Alkohol versetzt, das zuerst ausfallende Anhydroproduct abfiltrirt und das Filtrat eingedampft (M., B., *B.* **31**, 2973). — Krystallnadeln aus Wasser. Schmelzp.: 207° bis 210°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in Wasser.

Anhydrodiacetylpikrotin $C_{19}H_{20}O_8 = C_{15}H_{14}O_6(C_2H_3O)_2$. *B.* Entsteht beim Kochen von Pikrotin (S. 471) mit Acetylchlorid und fällt beim Versetzen der Flüssigkeit mit Alkohol aus (M., B., *B.* **31**, 2973). — Körnige Krystalle. Schmelzp.: über 300°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, leicht in siedendem Aceton und Eisessig.

Monobenzoylpikrotin $C_{22}H_{22}O_8 = C_{15}H_{17}O_7(C_7H_5O)$. *B.* Beim Erwärmen von Pikrotin (S. 471) mit 4 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 110—120° (M., B., *B.* **31**, 2972). — Weisse Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 236°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Dibenzoylpikrotin $C_{29}H_{26}O_9 = C_{15}H_{16}O_7(C_7H_5O)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Pikrotin (S. 471) mit 3 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 190° (M., B., *B.* **31**, 2972). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 247—248°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform.

Anhydronitropikrotin $C_{15}H_{15}O_8N = C_{15}H_{15}O_6.NO_2$. *B.* Man erwärmt Pikrotin (S. 471) mit rauchender Salpetersäure und verdünnt mit Wasser (M., B., *B.* **31**, 2974). — Weisse Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 260°.

Pikrotoxininsäure $C_{15}H_{18}O_7$. *B.* Brompikrotoxininsäure (s. u.) wird in der nöthigen Menge 5%iger Natronlauge gelöst und unter Kühlung mit der berechneten Menge Natriumamalgam versetzt; die alkalische Lösung wird ausgeäthert (Meyer, Bruger, *B.* **31**, 2968). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 229—230°. Schmeckt nicht bitter. In Lösung und an der Luft leicht zersetzlich. Die Lösung wirkt stark reducirend.

Brompikrotoxininsäure $C_{15}H_{17}O_7Br + H_2O = C_{14}H_{16}BrO_5.CO_2H + H_2O$. *B.* Man löst in Wasser suspendirtes Brompikrotoxinin (S. 471) durch Zusatz von 10%iger Kalilauge in der Siedehitze auf und säuert an (M., B., *B.* **31**, 2967). — Weisse Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 245—246°. $\alpha[_D]$: $-62,6°$ in Wasser bei $p = 0,359$. Schmeckt nicht bitter. — $K.C_{15}H_{16}O_7Br + 2H_2O$. Leicht löslich. Zarte Nadeln. — $Ca(C_{15}H_{16}O_7Br)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich. — $Hg.C_{15}H_{16}O_7Br$.

87a. Pimpinellin $C_{14}H_{12}O_5$(?). Bitterstoff der Wurzel von Pimpinella saxifraga (Heut, *Ar.* **236**, 162). — *Darst.* Der alkoholische Wurzelextract wird mit Wasser verdünnt und die saure Reaction desselben mit KOH abgestumpft. Der hierbei abgeschiedene und abgesaugte Rückstand wird mit 98%igem Alkohol ausgezogen und der Rückstand des abgedampften alkoholischen Auszugs wiederholt mit Aether extrahirt. Die nach Verdunstung des Aethers zurückbleibende braune Masse wird schliesslich mit Petroleumäther gewaschen und aus 98%igem Alkohol krystallisirt (freiwilliges Verdunsten). Das rohe Pimpinellin wird durch Lösen in siedendem Petroleumäther und Umkrystallisiren des Petroleumätherrückstands aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Brennend schmeckende, asbestglänzende Nadeln. Schmelzp.: 106°. Aus alkalischer Lösung durch CO_2 fällbar.

88. *Bestandtheile der **Piscidiarinde** (*S. 644*). Das im Hptw. beschriebene, von Hart (*Am.* **5**, 9) aus der Wurzelrinde von Piscidia Erythrina L. isolirte Piscidin (Schmelzp.: 192°) ist ein Gemisch der beiden Verbindungen $C_{23}H_{20}O_7$ und $C_{22}H_{18}O_6$ (s. u.), in welchem die erstere überwiegt. Dieses Gemisch ist nicht das wirksame Princip der Piscidiarinde (Freer, Clover, *Am.* **25**, 405).

Ueber Piscidin vgl. auch: Swaters, *J. Th.* **1896**, 102.

Verbindung $C_{23}H_{20}O_7 = C_{21}H_{14}O_5(O.CH_3)_2$. *V.* In der Wurzelrinde von Piscidia Erythrina L. (im Chloroform- und Ligroïn-Auszug enthalten) (F., C., *Am.* **25**, 398). — Rechtwinkelige, stark lichtbrechende Prismen mit keilförmigen Enden. Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Aether und Ligroïn, löslich in Benzol und Eisessig, unlöslich in Alkali. Beim Kochen mit 2%iger, methylalkoholischer Kalilauge geht sie in eine Verbindung $C_{22}H_{20}O_8$ (Viereckige, gelbe Blättchen; Schmelzp.: 159°; löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Alkali und warmer Sodalösung, schwer löslich in Aether und Benzol; absorbirt Brom) über. Beim Kochen mit 7%iger, methylalkoholischer Kalilauge entsteht ein alkaliunlösliche Verbindung $C_{22}H_{20}O_7$ (Blättchen. Schmelzp.: 136°. Löslich in $CHCl_3$, Alkohol und Benzol; schwer löslich in Aether; lässt sich durch Alkali nicht in die Verbindung vom Schmelzp.: 159° überführen; nimmt kein Brom auf).

Verbindung $C_{22}H_{18}O_6 = C_{20}H_{12}O_4(O.CH_3)_2$. *V.* In der Wurzelrinde von Piscidia Erythrina L. (Jamaica Dogwood) (im Chloroform- und Ligroïn-Auszug enthalten) (Freer, Clover, *Am.* **25**, 399). — Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 216°. Löslich in Benzol und $CHCl_3$, schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn, Wasser oder Alkali-

lösung. Giebt mit Brom unter HBr-Entwickelung und weitgehender Zersetzung des Moleküls eine Verbindung vom Schmelzp.: 267° (tiefgelbe Nadeln).

Verbindung $C_{25}H_{22}O_7$(?). *V.* In der Wurzelrinde von Piscidia Erythrina L. (Jamaica Dogwood). Nur im Ligroïnextract enthalten (FREER, CLOVER, *Am.* **25**, 406). — Farblose, monokline Krystalle. Schmelzp.: 159°. Löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser und Alkalilösung.

Verbindung $C_{20}H_{22}O_7$. *V.* In der Wurzelrinde von Piscidia Erythrina L. (Jamaica Dogwood). Im Chloroformextract enthalten (FREER, CLOVER, *Am.* **25**, 406). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—155°. Geht beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf 50° unter Alkoholabspaltung in eine Verbindung $C_{18}H_{16}O_6$ (s. u.) über. Durch Einwirkung von CH_3J + KOH in Methylalkohol entsteht eine bei 141—142° schmelzende Verbindung.

Diacetylderivat $C_{24}H_{26}O_9$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (F., C., *Am.* **25**, 409). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 183°.

Verbindung $C_{18}H_{16}O_6$. *B.* Aus der Verbindung $C_{20}H_{22}O_7$ (auch aus ihrem Diacetylderivat, s. o.)) durch Auflösen in Schwefelsäure (2 Thle. H_2SO_4 + 1 Thl. H_2O) bei 50° (F., C., *Am.* **25**, 407, 410). — Farblose, rechtwinkelige Blättchen. Schmelzp.: 275°. Ziemlich löslich in Aceton, schwer in Eisessig, leicht in kaustischen und kohlensauren Alkalien, fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung oder ammoniakalische Silberlösung. Färbt sich mit $FeCl_3$ in Alkohol grün.

Diacetylderivat $C_{22}H_{20}O_8$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 177—178° (F., C., *Am.* **25**, 410).

88a. Placodin *s. Hptw. Bd. II, S. 2083.*

88b. Placodiolin. *V.* In Placodium chrysoleucum (ZOPF, *A.* **297**, 287). — Farblose, glasglänzende Prismen oder Platten. Schmelzp.: 154—156°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Petroleumäther. $[\alpha]_D^{17}$: —238,4° in 1,4939%iger chloroformischer Lösung (SALKOWSKI, *A.* **319**, 392). Wird beim Betupfen mit conc. Schwefelsäure chromroth. Löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten gelbgrün.

89. *Bestandtheile der Wurzel von **Podophyllum peltatum** (*S. 644—645*) vgl. auch: POWER, *Ch. N.*, **78**, 26.

1) ***Podophyllotoxin** (*S. 644—645*) $C_{15}H_{14}O_6 + 2H_2O$ (DUNSTAN, HENRY, *Soc.* **73**, 212). *V.* Im Rhizom von Podophyllum emodi und P. peltatum (D., H.). — Farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 117°, wasserfrei bei 157°. Von bitterem Geschmack. Leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D$ des Hydrats in $2^1/_2$%iger alkoholischer Lösung: —94° 48′, des Anhydrids in alkoholischer Lösung: —78° 4′. Enthält zwei Methoxylgruppen. Giebt in der Kalischmelze Orcin (Spl. Bd. II, S. 581) und Essigsäure, mit Salpetersäure Oxalsäure, mit Zinkstaub destillirt Dimethylnaphtalin (Spl. Bd. II, S. 107), beim Kochen mit wässerigen Alkalien die Salze der Podophyllsäure (s. u.).

Pikropodophyllin $C_{15}H_{14}O_6$ = (Lacton der Podophyllsäure). *B.*: siehe unten Podophylsäure (D., H., *Soc.* **73**, 213). — Nadeln von bitterem Geschmack. Schmelzp.: 227°. Löslich in Chloroform und heissem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser, inactiv. Giebt mit Brom in Eisessig ein Product, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei Brom frei wird, bei 138° schmilzt. Giebt mit Salpetersäure Oxalsäure, mit Zinkstaub destillirt Dimethylnaphtalin (Spl. Bd. II, S. 107). Enthält zwei Methoxylgruppen.

O.CH₃ / OC.CH.O—C—⟨ring⟩CH₃(?) / O.CH.CO.CH / O.CH₃

***Podophyllsäure** (*S. 645, Z. 2 v. o.*) $C_{15}H_{16}O_7$ = $HO_2C.CH.O—C.C_6H_2(CH_3)(O.CH_3)_2$ / HO.CH.CO.CH (?).

B. Aus Podophyllotoxin entstehen durch Kochen mit Alkalien die Salze der Podophyllsäure. Aus diesen fällt Essigsäure in der Kälte bei mehrstündigem Stehen die Podophyllsäure, Mineralsäure dagegen das Pikropodophyllin (s. o.) (D., H., *Soc.* **73**, 214). — Gelatinöse Masse, nicht analysirbar. Geht in alkoholischer Lösung (sowie im Exsiccator) in Pikropodophyllin über. — Das Natriumsalz hat in $2^1/_2$%iger wässeriger Lösung $[\alpha]_D$: —83° 8′. — $Cu(C_{15}H_{15}O_7)_2$. Hellgrüne Prismen. — $Ag.C_{15}H_{15}O_7$. Schwer löslich in Wasser.

Monobrompodophyllotoxin $C_{15}H_{13}O_6Br$. *B.* Aus Podophyllotoxin durch Brom in Eisessig (DUNSTAN, HENRY, *Soc.* **73**, 217). — Farblos. Schmelzp.: über 250°.

3) ***Podophylloquercetin** (*S. 645*). *Ist identisch mit gewöhnlichem Quercetin* (S. 447), *daher hier zu streichen* (DUNSTAN, HENRY, *Soc.* **73**, 219).

4) **Podophylloresin** $C_{12}H_{12}O_4$. Im „Podophyllin", dem Harz aus Podophyllum emodi und P. peltatum (DUNSTAN, HENRY, *Soc.* **73**, 221). — Harz. Weich, durchsichtig, braunroth. Wirkt abführend. Giebt, mit Kali geschmolzen, Protokatechusäure (Spl. Bd. II, S. 1027) und p-Oxybenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 906).

Acetylderivat $C_{16}H_{16}O_6 = C_{12}H_{10}O_4(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Podophylloresin und Essigsäureanhydrid (D., H., *Soc.* **73**, 221). — Weisse, mikroskopische Krystallaggregate. Schmelzp.: 198°.

90a. Bestandtheile von **Polystichum (Aspidium) spinulosum:** Polystichin, Polystichalbin, Polystichinin, Polystichocitrin, Polystichoflavin, s. POULSSON, *C.* **1895** I, 887; *A. Pth.* **41**, 246.

1) **Polystichin** $C_{22}H_{24}O_9$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 123—123,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien und Carbonaten. Die alkoholische Lösung reagirt auf Lackmus schwach sauer, wird durch $FeCl_3$ intensiv granatroth gefärbt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, nicht FEHLING'sche Lösung. Durch Einwirkung von Zinkstaub und Natronlauge entstehen Polystichinsäure (s. u.), Polystichinol (s. u.), eine phenolartige Substanz und normale Buttersäure (Spl. Bd. I, S. 151). Pharmakologische Wirkung: wie die der Filicinsäure (P., *A. Pth.* **41**, 249). — Polystichin-Anilin $C_{22}H_{24}O_9.C_6H_7N$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 132°.

Polystichinsäure. *B.* Aus Polystichin (s. o.) durch Erhitzen mit Natronlauge und Zinkstaub (P., *A. Pth.* **41**, 260). — Glänzende Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in Aether, löslich in Sodalösung ohne CO_2-Entwickelung. Die Lösung wird durch $FeCl_3$ schwach gelblichbraun gefärbt. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure tritt der Geruch nach Buttersäure auf.

Polystichinol $C_{21}H_{30}O_9$. *B.* Durch Erhitzen von Polystichin (s. o.) mit Natronlauge und Zinkstaub (P., *A. Pth.* **41**, 262). — Krystallisirt aus Aether in gelben Prismen, aus Alkohol in feinen Nadeln. Schmelzp.: 156,7°. Sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Aether und Benzol. Röthet Lackmus. Wird durch $FeCl_3$ röthlichbraun gefärbt.

2) **Polystichalbin** $C_{22}H_{26}O_9$. Aus Alkohol weisse Nadeln (POULSSON, *A. Pth.* **41**, 251). Schmelzp.: 150—150,5°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braun gefärbt, sie reagirt kaum sauer. — Anilinsalz $C_{22}H_{26}O_9(C_6H_5.NH_2)_2$. Schmelzp.: 175°. — Phenylhydrazinsalz $C_{22}H_{26}O_9(C_6H_5.NH.NH_2)_2$. Schwefelgelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 179°.

3) **Polystichinin** $C_{18}H_{22}O_8$. Aus Aceton farblose Tafeln. Schmelzp.: 110,5°. Löslich in verdünnter Natriumcarbonat-Lösung ohne CO_2-Entwickelung (POULSSON, *A. Pth.* **41**, 252). Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, FEHLING'sche Lösung bei anhaltendem Kochen. Die alkoholische Lösung reagirt schwach sauer und wird durch $FeCl_3$ dunkelbraun gefärbt. — Polystichinin-Anilin $C_{18}H_{22}O_8.C_6H_7N$. Prismen. Schmelzp.: 110—113°.

4) **Polystichocitrin** $C_{15}H_{22}O_9$. Aus Methylalkohol citronengelbe Blättchen. Aus Alkohol und Aceton Nadeln (POULSSON, *A. Pth.* **41**, 256). Die alkoholische Lösung reagirt auf Lackmus neutral und wird durch $FeCl_3$ braun gefärbt. — Polystichocitrin-Anilin $C_{15}H_{22}O_9.C_6H_7N$. Schmelzp.: 117—118°. Gelbe Prismen.

5) **Polystichoflavin** $C_{24}H_{30}O_{11}$. Rein gelbe Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 158° bis 158,5° (POULSSON, *A. Pth.* **41**, 258). $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung braun. Reducirt ammoniakalische Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur. Weniger giftig als die übrigen Polystichum-Körper.

92. *Pyroguajacin (*S. 645*) hat die Formel $C_{13}H_{14}O_2$ und besitzt eine Methoxylgruppe, kann also als Monomethoxy-Oxyguajen $C_{12}H_{10}(O.CH_3)(OH)$ (vgl. Guajen, Hptw. Bd. II, S. 219) aufgefasst werden (HERZIG, SCHIFF, *M.* **19**, 95). *B.* Bei der trockenen Destillation von Lariciresinol (S. 426—427) (M. BAMBERGER, VISCHNER, *M.* **21**, 564). — Schmelzp.: 180° bis 183° (H., SCH.)

***„Diacetylpyroguajacin"** (*S. 645, Z. 24 v. u.*). von WIESER ist zu formuliren: $C_{15}H_{16}O_3 = C_{13}H_{13}O(O.C_2H_3O)$.

***„Dibenzoylpyroguajacin"** (*S. 645, Z. 22 v. u.*) $C_{20}H_{18}O_3 = C_{13}H_{13}O(O.C_7H_5O)$.

95. *Quercetagetin (*S. 647*). Zusammensetzung: $C_{15}H_{10}O_8$ (A. G. PERKIN, *P. Ch. S.* Nr. 249). — Schmelzp.: 318—320°. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Protokatechusäure

(Spl. Bd. II, S. 1027). Enthält kein Methoxyl. — $H_2SO_4.C_{15}H_{10}O_8$. Orangefarbene Nadeln. — $K.C_{15}H_9O_8$.

Hexaacetylderivat $C_{27}H_{22}O_{14} = C_{15}H_4O_8(C_2H_3O)_6$. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt: 203—205° (P., *P. Ch. S.* Nr. 249).

97a. Rhabarberbestandtheile (*s. auch Chrysophansäure, Emodin u. s. w. Hptw. Bd. III, S. 452 ff. und Spl. Bd. III, S. 323—325*).

Rhapontin $C_{22}H_{24}O_9 = C_{21}H_{21}O_8(O.CH_3)$? *V.* Im österreichischen und englischen Rhabarber neben Chrysophansäure. Wird dem ätherischen Extract durch Sodalösung entzogen (O. Hesse, *A.* **309**, 44). — Gelblichweisse Prismen. Schmelzp.: 235° (unter Zersetzung). Ziemlich leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol und Benzol. Entwickelt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Methyljodid. — Bleisalz ($Pb_2C_{21}H_{20}O_9$?). Aus alkoholisch-ammoniakalischer Lösung durch Bleizucker. Gelblichgrauer Niederschlag.

Tetracetylrhapontin $C_{29}H_{32}O_{13} = C_{21}H_{20}(C_2H_3O)_4O_9$(?). *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von Rhapontin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (H., *A.* **309**, 47). — Gelbliches Pulver. Schmelzpunkt: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether, sehr wenig in Wasser.

Rheïn $C_{15}H_{10}O_6$. *V.* Findet sich im chinesischen Rhabarber neben Rhabarberon (S. 325), von dem es durch heissen Alkohol getrennt wird (Hesse, *A.* **309**, 43). — Schmelzpunkt: 262—265°.

99. *Roccellinin (*S. 647—648*). *V.* In Reinkella lirellina neben Roccellsäure (Spl. Bd. I, S. 315) (O. Hesse, *J. pr.* [2] **57**, 271). — Nadeln. Schmelzp.: 182°. Giebt mit $FeCl_3$ blaue Färbung.

99a. Rumexbestandtheile *s. auch Chrysophansäure, Nepodin Hptw. Bd. III, S. 452 bis 453 und Spl. Bd. III, S. 323, 324.*

Lapodin $C_{18}H_{16}O_5$. *V.* In der Wurzel von Rumex obtusifolius neben Chrysophansäure (S. 323) und Nepodin (S. 324) (O. Hesse, *A.* **309**, 51). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 206° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure vollständig zersetzt.

99b. Samaderin $C_{29}H_{34}O_{11}$(?). *V.* Im Samen und in der Rinde von Samadera indica (van der Marck, *Ar.* **239**, 103). — Fast farblose, bitter schmeckende Krystalle. Monoklin (van Lier). Schmelzp.: 255° (uncorr.), rechtsdrehend. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure violett. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Enthält keine Methoxylgruppen.

99c. Santelholz-Bestandtheile. **Santal, Pterocarpin, Homopterocarpin** *s. Hptw. Bd. III, S. 672—673.*

100. *Scoparin $C_{21}H_{22}O_{10}$ (*S. 648*). Liefert beim Digeriren mit Jodwasserstoffsäure 1 Mol. CH_3J und einen Farbstoff „Scopareïn". Beim Erhitzen der Lösung in Schwefelsäure tritt Grünfärbung auf (A. G. Perkin, *P. Ch. S.* Nr. 209).

101a. Scutellarin $C_{21}H_{20}O_{12} + 2^1/_2H_2O$. *V.* In Scutellaria-Arten und zwar hauptsächlich in den Blättern der Pflanzen (Molisch, Goldschmiedt, *M.* **22**, 682). — Mikroskopische, hellgelbe Nädelchen (aus Weingeist). Wird beim Erhitzen im Capillarrohre dunkel, ist aber bei 310° noch nicht flüssig. Sehr wenig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in heissem Eisessig. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen rothen Niederschlag, mit $FeCl_3$ intensiv grüne, beim Erwärmen rothe Färbung. Alkoholische Kalilauge oder Natronlauge, Barytwasser, sowie Alkaliacetate fällen rothgelbe, an der Luft oder auf Zusatz eines Oxydationsmittels spinatgrün werdende Niederschläge. Scutellarin löst sich mit tiefgelber Farbe in wässerigen Laugen, Ammoniak und den Alkalicarbonaten; wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder ausgefällt. Löst sich in conc. Schwefelsäure in der Kälte mit gelber, in der Wärme mit rother Farbe ohne Fluorescenz. Die Lösung in wässerigem Alkali reducirt ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung und Fehling'sche Lösung. Scheint kein Glykosid zu sein. Durch Kochen mit 30—40%iger Schwefelsäure entsteht Scutellareïn (s. u.). — Acetylproduct, weiss. Schmelzp.: 267° (unter Zersetzung).

Scutellareïn $C_{15}H_{10}O_6$ = [Strukturformel: HO, O, OH, $C_6H_4(OH)^4$, OH, CO (?)]

B. Durch Einwirkung von 30—40%iger Schwefelsäure auf Scutellarin (G., *M.* **22**, 693). — Gelbe krystallinische Substanz. Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in Alkohol, in Kalilauge

mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung giebt mit $FeCl_3$ rothbraune, mit Barytwasser smaragdgrüne Färbung. Bleiacetat giebt gelbrothen Niederschlag. Wird durch schmelzendes Alkali in p-Oxybenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 906) und Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614) gespalten.

103a. Sordidin *s. Hptw. Bd. II, S. 2058—2059 und Spl. Bd. II, S. 1206.*

105. *Strophantine *(S. 649)*.

1) *Strophantin von Arnaud (von Feist, *B.* **33**, 2064, als Pseudostrophantin bezeichnet) *(S. 649)* $C_{38}H_{58}O_{15}$ oder $C_{40}H_{60}O_{16}$? (vgl. F., *B.* **33**, 2066). *V.* Im Samen von Strophantus hispidus (Merck; vgl. F., *B.* **33**, 2064) und anderen Strophantusarten {(Arnaud, *B.* **21** Ref., 734}; vgl. F.). — *Darst.* Man extrahirt die mit Petroleumäther von Fett befreiten zerstossenen Samen („Kombe"-Samen?) mit 70%igem Alkohol, fällt die Lösung mit Bleiacetat und Bleihydroxyd, entbleit sie und engt im Vacuum ein (Kohn, Kulisch, *M.* **19**, 390). — Sehr hyproskopische Krystalle. Schmelzp.: 179°(?). Optisch inactiv. Enthält Methoxyl (Ko., Ku.). Physiologische Wirkung: Höber, *B.* **33**, 2069.

Acetylderivat $C_{48}H_{68}O_{20} = C_{38}H_{53}O_{10}(O.CO.CH_3)_5$. *B.* Man erwärmt Strophantin (krystallisirt) mit der gleichen Menge Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und giesst in Wasser (Ko., Ku., *M.* **19**, 396). — Feine, verfilzte, wasserhelle Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 236—238°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Strophantidin (nach Feist als „Pseudostrophantidin" zu bezeichnen) $C_{19}H_{28}O_4$ oder $C_{28}H_{40}O_6$. *B.* 10 g Strophantin werden mit 200 g Wasser und 20 ccm Salzsäure (D: 1,12) erwärmt (Ko., Ku., *M.* **19**, 399). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Wasser, doch hygroskopisch. Enthält Methoxyl.

2) Strophantin von Fraser und Feist $C_{40}H_{66}O_{19} + 3H_2O$. *V.* Im Samen von Strophantus Kombé (Fraser, *Pharm. Journ. Transact.* **16**, 109; **18**, 6, 69; **20**, 328; vgl. Feist, *B.* **31**, 534; **33**, 2063, 2069). — Verliert sein Krystallwasser beim Trocknen ganz allmählich, aber nicht völlig ohne sich gleichzeitig etwas zu zersetzen. Ist im getrockneten Zustande ziemlich hygroskopisch. Schmelzp. (nach dem Trocknen bei 100—105°): 170°. Zieht in getrocknetem Zustande begierig wieder Feuchtigkeit an. $[\alpha]_D$: +10,12° (5,432%ige wässerige Lösung). Färbt sich mit conc. Schwefelsäure sofort tief smaragdgrün. Beim Stehen an der Luft wird die Probe missfarbig. Reducirt Fehling'sche Lösung selbst nicht in der Wärme. Zerfällt bei der Hydrolyse mittels 0,5%iger Salzsäure bei 70—75° in Strophantidin (s. u.) und Strophantobiose-Methyläther (Spl. Bd. I, S. 583, Nr. 8) $C_{40}H_{66}O_{19} = C_{27}H_{38}O_7 + 2H_2O + C_{13}H_{24}O_{10}$ (F., *B.* **33**, 2074). Physiologische Wirkung: Höber, *B.* **33**, 2068.

Strophantidin $C_{27}H_{38}O_7$ (wasserfrei). *B.* Bei der Hydrolyse des Strophantins mittels 0,5%iger Salzsäure (Feist, *B.* **31**, 536; **33**, 2076). — Krystallisirt aus Wasser in monoklinen (Riva, *B.* **33**, 2076) Krystallen mit etwa 2 Mol. H_2O, von denen selbst bei 125° ½ Mol. hartnäckig zurückgehalten wird. Schmilzt bei 169—170°, schäumt bei 176° auf, erstarrt und schmilzt dann erst wieder bei 232°, gänzlich wasserfrei bei 235°. Das wasserfreie Strophantidin wird durch Verwitterung des Methylalkoholats erhalten. Schwer löslich in Aether, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroïn. $[\alpha]_D$: +45,45° (0,5043 g lufttrockne Substanz in Methylalkohol zu 25 ccm gelöst). Wirkt auf Fehling'sche Lösung nicht ein. Enthält keine Methoxylgruppe. Vereinigt sich nicht mit Phenylhydrazin. Bei der Einwirkung von Brom auf in Aether gelöstes Strophantidin entstehen zwei Bromide (ein weisses vom Schmelzp.: 126° und ein gelbes vom Schmelzp.: 160°, welches sich bei 174° unter Aufschäumen zersetzt), die in $CHCl_3$, Aceton, Alkohol und Aether leicht löslich, in Ligroïn und Wasser unlöslich sind. Durch Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung entsteht aus dem Strophantidin eine zweibasische, bromhaltige Säure, die bei 163° schmilzt und sich bei 170° zersetzt (F., *B.* **31**, 538). Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 Benzoësäure. Wird in alkalischer Lösung durch $KMnO_4$ zu Strophantsäure (S. 477) oxydirt (F., *B.* **33**, 2088). Bei der Einwirkung von Alkalien auf Strophantidin entstehen neben Anhydrostrophantidinsäurelacton (S. 477) und Strophantidinsäurelacton (S. 477) in kaltem Alkohol leicht lösliche Nebenproducte sauren Charakters (F., *B.* **33**, 2087). Löst sich beim Kochen mit Barytwasser oder Alkali unter Bindung eines Moleküls Baryt oder zweier Moleküle Alkali und Bildung der entsprechenden Salze der zweibasischen Strophantidinsäure $C_{27}H_{42}O_9$ (bezw. $C_{27}H_{40}O_8$), die bei vorsichtigem Arbeiten durch Ansäuern in Lösung erhalten werden kann; wird jedoch die angesäuerte Lösung gekocht, so scheidet sich Strophantidinsäurelacton als weisser, krystallinischer Niederschlag ab (F., *B.* **33**, 2071).

Strophantidinmethylalkoholat $C_{28}H_{42}O_8 = C_{27}H_{38}O_7 + CH_3.OH$. *B.* Durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren von Strophantidin aus Methylalkohol (F., *B.* **33**,

2079). — Farblose, beim Liegen an der Luft verwitternde Krystalle (Schmelzp.: 229,5° bis 230°), die, bei 100° getrocknet, wasserfreies Strophantidin liefern. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit hellrother, allmählich in Grün übergehender Farbe.

Strophantidinsäurelacton $C_{27}H_{38}O_7 + {}^1/_2 H_2O$. *B.* Aus Strophantidin (S. 476) bei gelindem Erwärmen mit geringem Ueberschusse an Baryt oder Alkali (vgl. S. 476) (F., *B.* **33**, 2083). — Atlasglänzende Schuppen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 243°. Mässig löslich in kaltem Alkohol. Löst sich in H_2SO_4 mit rothgelber Farbe, die Lösung umgiebt sich bald mit sattgrünem Ringe; auf Wasserzusatz fallen grünblaue Flocken aus. Geht bei fortgesetztem Kochen mit Baryt oder Alkali in das gelb gefärbte Anhydrostrophantidinsäurelacton (s. u.) über. Wird durch $KMnO_4$ in alkalischer Lösung zu Strophantsäure (s. u.) oxydirt, neben welcher neutrale terpenartig riechende Substanzen auftreten.

Anhydrostrophantidinsäurelacton $C_{27}H_{34}O_5 + {}^1/_2 H_2O$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Strophantidin (S. 476) mit Barytwasser oder Alkali, bezw. aus Strophantidinsäurelacton (s. o.) und Barytwasser beim Kochen; man zerlegt das abgeschiedene Baryumsalz mit Salzsäure (F., *B.* **31**, 539; **33**, 2085). — Gelbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol) mit 3 (Schmelzp.: 285°) bezw. 2 Mol. (Schmelzp.: 294°) H_2O, das durch Trocknen bei 110° bis auf $^1/_2$ Mol. entweicht. Zersetzt sich (getrocknet), ohne zu schmelzen bei 345° (corr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Ligroïn und Aether. In conc. Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe löslich. Beim Erhitzen mit KHO auf 250° entsteht neben geringen Mengen phenolartiger Substanz eine bei 320° noch nicht schmelzende einbasische Säure $C_{24}H_{42}O_6$.

Strophantsäure $C_{27}H_{38}O_9$. *B.* Durch Oxydation des Strophantidins (S. 476) in alkalischer Lösung mittels $KMnO_4$ (F., *B.* **33**, 2089). — Warzen (wasserfrei), schwer löslich in Wasser, bezw. Nädelchen mit 1 Mol. H_2O. Schmilzt wasserhaltig bei 190,7°, wasserfrei bei 257°. Löst sich in H_2SO_4 mit hellgelber Farbe, die Lösung fluorescirt bald lebhaft grün und wird dann prachtvoll violett. Lässt sich weder mit Natron, noch Barythydrat, noch Soda scharf titriren. — $Ag_2.C_{27}H_{40}O_{11} + H_2O$ (vacuumtrocken). Weisser, in warmem Wasser unter theilweiser Zersetzung ziemlich wenig löslicher Niederschlag.

3) **„Strophantin"** aus **Strophantus glaber** *s. Ouabaïn, Hptw. Bd. III, S. 599 und Spl. Bd. III, S. 446.*

S. 649, Z. 17 v. o. hinter: „2031" schalte ein: „2104".

107a. Tiliadin $C_{21}H_{32}O_2$. *V.* In frischer Lindenrinde (Bräutigam, *Ar.* **238**, 556). — *Darst.* Man zieht die Rinde mit Aether aus und extrahirt den Rückstand anfangs mit kaltem Alkohol, dann mit heisser 5%iger Kalilauge. Das ungelöste Tiliadin wird durch Lösen in Aether und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. — Geruch- und geschmacklose Blättchen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Schmelzp.: 228—229°. Dreht rechts. Lässt sich weder acetyliren noch benzoyliren. Wird durch Kaliumpermanganat zu einer harzartigen Masse (Dioxyd?) oxydirt. Geht mit alkoholischer Kalilauge (im Rohre 150°) in eine Verbindung $C_{13}H_{18}O$ (s.u.) über (B., *Ar.* **238**, 562).

Verbindung $C_{13}H_{18}O$. *B.* Durch Erhitzen von Tiliadin mit alkoholischer Kalilauge auf 150° (im Rohre) (B., *Ar.* **238**, 564). — Krystalle. Schmelzp.: 179—180°.

110a. Usnarin *s. Spl. Bd. II, S. 1241.*

114. Zeorin *s. Hptw. Bd. II, S. 2058 u. Spl. Bd. II, S. 1206.*

XV. *Farbstoffe (*S. 650—679*).

Litteratur: H. Rupe, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe (Braunschweig 1900); A. Berghof, Die organischen Farbstoffe thierischen und pflanzlichen Ursprungs und deren Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei (Wien 1901).

a) *Natürlich vorkommende Farbstoffe (*S. 650—674*).

Vor 1. Acacetin $C_{16}H_{12}O_5 = C_{15}H_9O_4(O.CH_3)$. *V.* In den Blättern von Robinia pseudacacia. Das wässerige Extract wird mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt (A. G. Perkin, *Soc.* **77**, 430). — Fast farblose Nadeln. Ist wahrscheinlich Apigeninmonomethyläther (vgl. S. 431).

Diacetylacacetin $C_{20}H_{16}O_7 = C_{16}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 195° bis 198°. Schwer löslich in Alkohol (P., *Soc.* **77**, 431).

S. 650, Z. 21 v. u. statt: „B. **10**" *lies: „B.* **20**".

1a. Grüner Farbstoff aus **Amanita muscaria,** $C_{29}H_{20}O_{10}$. Löslich in Chloroform und Aether (Griffiths, *C. r.* **130**, 42).

3. *Farbstoffe des **Auges, Sehpurpur** (*S. 650—651*). *Darst.* Man behandelt die Retina von Fröschen mit einer Lösung von cholsaurem Alkali und fällt durch Sättigen mit $MgSO_4$ (Kühne, *J. Th.* **1895**, 363).

6. *Bixin $C_{28}H_{34}O_5 = C_{27}H_{31}O_4.O.CH_3$ (Zwick, *Ar.* **238**, 66) (*S. 651*). *Darst.* Man extrahirt den gut getrockneten und gemahlenen Orlean mit Chloroform und zieht den Chloroformextract mit niedrigsiedendem Ligroïn aus. Den ungelöst gebliebenen und getrockneten Rückstand extrahirt man wieder mit Chloroform und behandelt die aus dem Chloroform gewonnenen getrockneten Krystalle nochmals mit Ligroïn. Zuletzt krystallisirt man aus Chloroform um (Z., *B.* **30**, 1972; *Ar.* **238**, 62). — Bronceglänzende, violettrothe Krystalle. Schmelzp.: 189°. Enthält zwei durch Natrium oder Kalium ersetzbare Wasserstoffatome. Giebt bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf Palmitinsäure (Spl. Bd. I, S. 159).

9. *Brasilin $C_{16}H_{14}O_5$ (*S. 652—656*). Constitution nach Feuerstein und v. Kostanecki wahrscheinlich entsprechend Formel I (s. u.) (vgl. v. K., Lampe, *B.* **35**, 1667; Bollina, v. K., Tambor, *B.* **35**, 1675); nach W. H. Perkin jun., *Soc.* **81**, 221, 1008 entsprechend Formel II (s. u.) (vgl. dagegen: Herzig, Pollak, *M.* **23**, 166).

Formel I.

O
HO· CH
C.OH
CH
CH₂· ·OH
OH

Formel II.

O
OH· CH—— ·OH
CH ·OH
CH.OH CH₂

Frühere Erörterungen zur Constitution vgl.: F., v. K., *B.* **32**, 1026; *C.* **1900** I, 133; Schall, *B.* **32**, 1045; H., *M.* **20**, 461; H., Po., *M.* **22**, 207. — Die Löslichkeit in Eisessig nimmt bei längerem Aufbewahren ab (Sch., *B.* **35**, 2306). Wird von Hydroxylaminchlorhydrat unter Bildung von NH_3 und anderen stickstoffhaltigen Producten angegriffen. Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption: Lepetit, *Bl.* [3] **23**, 627. Die Färbung einer alkalischen Brasilinlösung rührt von durch Luftoxydation gebildetem Brasileïn (S. 479) her; die Lösung wird durch Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat vollkommen entfärbt und liefert nun beim Ansäuern Brasilin (H., *M.*, **19**, 738). In der Kalischmelze entsteht auch Protokatechusäure (Spl. Bd. II, S. 1027) (H.).

***Brasilintrimethyläther** (*S. 652—653*) $C_{19}H_{20}O_5 = C_{16}H_{10}O(OH)(O.CH_3)_3$. (Die drei Methoxylgruppen befinden sich in den Benzolkernen.) *Darst.* Man löst Brasilin (143 g) in möglichst wenig Methylalkohol, fügt eine methylalkoholische Lösung von Natrium (35 g) und Methyljodid (250 g) hinzu und erhitzt 50 Stunden auf 60—65° unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt. Das Reactionsproduct giesst man in 6 Liter Wasser und extrahirt die gebildete Fällung nach dem Filtriren mit Aether, bis alles Trimethylbrasilin gelöst ist (Gillbody, Pe., Yates, *Soc.* **79**, 1403). Durch Zufügen von Dimethylsulfat (Spl. Bd. I, S. 331) und warmer 50%iger Kalilauge zu einer heissen, alkoholischen Brasilinlösung (v. K., L., *B.* **35**, 1669). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol)). Schmelzp.: 139° bis 140°. Die röthlichgelbe Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt stark grün. Wird von Chromsäure in kaltem Eisessig zu Trimethylbrasilon (S. 479) oxydirt (Pe., *Soc.* **81**, 1017; v. K., L.; H., Po., *M.* **23**, 173); daneben entstehen andere Producte (vgl. Pe., *Soc.* **81**, 1042). Durch Oxydation mit $KMnO_4$ bei 90° entstehen ausser Oxal-, Essig- und Ameisen-Säure die Brasilsäure $C_{12}H_{12}O_6$ (Spl. zu Bd. III, S. 737), die Brasilinsäure (S. 482), die 2-Carboxy-5-Methoxyphenoxyessigsäure $C_{10}H_{10}O_6$ (Spl. Bd. II, S. 1027, Z. 10 v. o.), die

m-Hemipinsäure (Spl. Bd. II, S. 1162), die 2-Carboxy-4,5-Dimethoxybenzoylameisensäure, die 2-Carboxy-4,5-Dimethoxyphenylessigsäure, eine zweibasische Säure $C_{11}H_{10}O_7$ (S. 483) (PERKIN, *Soc.* **81**, 1011).

***Acetylverbindung des Brasilintrimethyläthers** $C_{21}H_{22}O_6 = C_{16}H_{10}O(O.CO.CH_3)(O.CH_3)_3$ (*S. 653, Z. 12 v. o.*). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 174—176° (v. K., L., *B.* **35**, 1669). — Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in der Kälte entsteht Trimethylbrasilon (s. u.).

***Brombrasilintrimethyläther** $C_{19}H_{19}O_5Br = C_{16}H_{10}BrO_2(O.CH_3)_3$. (*Im Hptw. S. 653, Z. 30 v. o. als Brombrasilintetramethyläther aufgeführt.*) *B.* Durch Bromiren von Brasilintrimethyläther (S. 478) in Eisessig {(SCHALL, DRALLE, *B.* **21**, 3014}; vgl. dazu SCH., *B.* **27**, 525). — Schmelzp.: 181—184°. Sehr beständig gegen Alkalien. Wird von Chromsäure zu Monobromtrimethylbrasilon (S. 480) oxydirt (HERZIG, POLLAK, *B.* **36**, 398).

S. 653, Z. 15 v. u. statt: „A. 17" lies: „B. 17".

S. 653, Z. 12 v. u. statt: „B. ***23**, 1550" lies: „B.* ***22**, 1550; vgl. Liebermann, Burg, B.* ***9**, 1887".*

*S. 654, Z. 2 v. o. statt: „**7**, 528" lies: „**27**, 528".*

***Brasileïn** $C_{16}H_{12}O_5$ (*S. 654*). Besitzt vielleicht die Formel $(C_{16}H_{12}O_5)_2$ (HERZIG, POLLAK, *B.* **36**, 400). Constitution:

O
O: CH
C.OH (?)
$C.CH_2.C_6H_3(OH)_2^{3,4}$

(BOLLINA, v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **35**, 1676). Zur Constitution vgl. auch: PERKIN, *Soc.* **81**, 225. *B.* {.... KNO_2 .... Brasilin .... Eisessig (SCHALL, DRALLE, *B.* **23**, 1433)}. Die Reaction wird am besten in einer 10—16%igen Lösung von Brasilin in Eisessig ausgeführt (SCH., *B.* **35**, 2306). — Giebt mit Mineralsäuren Additionsproducte (H., Po., *M.* **23**, 170). Giebt bei gleichzeitiger Acetylirung und Reduction eine Verbindung $C_{22}H_{18}O_7$ (s. u.) (H., Po., *M.* **23**, 165). — $HCl.C_{16}H_{12}O_5$. *B.* In Alkohol durch HCl. Röthliche Blättchen (H., Po.). — $H_2SO_4.C_{16}H_{12}O_5$. *B.* Aus der Verbindung $C_{22}H_{18}O_7$ (s. u.) durch Schwefelsäure in Eisessig. Krystalle. In Eisessig unlöslich (H., Po.).

***Triacetylderivat des Brasileïns** $C_{22}H_{18}O_8 = C_{16}H_9O_5(CO.CH_3)_3$ (*S. 654, Z. 8 v. u.*). Schmelzp.: 205—207°. Zeigt in Lösung grüne Fluorescenz. Liefert beim Verseifen kein Brasilin (H., *M.* **19**, 743).

Trimethylätheracetat des Brasileïns $C_{21}H_{20}O_6 = C_{16}H_8O(O.CH_3)_3.O.C_2H_3O$. *B.* Durch folgeweise Methylirung und Acetylirung des Brasileïns (s. o.) (H., *M.* **19**, 742). — Fester, amorpher Körper. Schmelzp.: 150—155°. Zeigt grüne Fluorescenz.

***Brasileïndioxim** $C_{16}H_{14}O_5N_2 = C_{16}H_{12}O_3(:N.OH)_2$ (*S. 654, Z. 2 v. u.*). Vgl. dazu SCHALL, *B.* **35**, 2306.

S. 655, Z. 23 v. o. statt: „1550" lies: „1556".

Verbindung $C_{22}H_{18}O_7 = C_{16}H_9O(O.CO.CH_3)_3$. *B.* Aus Brasileïn (s. o.) beim Kochen mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat unter Zusatz von Zinkstaub. Ausbeute: 30—50% an krystallinischer Substanz neben amorphen Producten (HERZIG, POLLAK, *M.* **23**, 168). — Weisse Blättchen aus Alkohol. Bräunt sich bei 170° und schmilzt bei 190—195°. Lässt sich nicht weiter acetyliren. Giebt, mit Kali verseift, amorphe Producte. Mit conc. Schwefelsäure in Eisessig entsteht ein Additionsproduct von Brasileïn und Schwefelsäure(?).

Verbindung $C_{24}H_{20}O_8 = C_{16}H_8(O.C_2H_3O)_4$ oder $C_{24}H_{22}O_8 = C_{16}H_{10}(O.C_2H_3O)_4$? (Molekulargewicht und Acetylzahl wurden bestimmt). *B.* Durch Acetyliren des Products, welches man aus Brasileïn (s. o.) durch Reduction miit Zinkstaub in Eisessig erhält, mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (H., P., *M.* **22**, 211). — Weisse Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 210—211°. Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

***Oxydationsproducte des Brasilins bezw. Brasilintrimethyläthers** (*S. 655, Z. 18—12 u. 4—1 v. u. und S. 656, Z. 1—21 v. o.*).

Trimethylbrasilon $C_{19}H_{18}O_6$ = Formel I (s. S. 480 oben) (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **35**, 1670) bezw. Formel II (s. S. 480 oben) (GILBODY, PERKIN, *Soc.* **81**, 1019). — *B.* Man löst Brasilintrimethyläther (S. 478) (50 g) in Eisessig (250 g) und fügt Chromsäure (30 g) in kleinen Portionen hinzu, indem man die Temperatur stets unter 25° hält (G., PE., *Soc.* **81**, 1041; vgl. auch v. K., L., *B.* **35**, 1670; HERZIG, POLLAK, *M.* **23**, 171). — Hellgelbe Prismen (G., PE.). Weisse Nadeln aus Alkohol (H., Po.). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 184—187° unter Zersetzung (G., PE.). Schmilzt, in ein auf 180—190° vorgewärmtes Bad getaucht, bei 191° (PE., *B.* **36**, 841). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig in der Kälte, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig beim Erwärmen. Beim Umkrystalli-

Formel I.

O
$CH_3.O$ · CH
C (?)
HO.C · $O.CH_3$
HO.HC · $O.CH_3$

Formel II.

O
$CH_3.O$ · C · $O.CH_3$
(OH)C (?)
· $O.CH_3$
CH.OH CH

siren aus Benzol sinkt der Schmelzpunkt in Folge partieller Umwandlung der Verbindung in Anhydrotrimethylbrasilon (s. u.) (vgl. Pe., *Soc.* **81**, 1017 Anm). Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht Anhydrotrimethylbrasilon, bei Einwirkung von Phenylhydrazin Desoxytrimethylbrasilon (s. u.), bei Einwirkung von HNO_3 Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon (S. 481) und Nitro-p-Methoxysalicylsäure (G., Pe.; Bollina, v. K., Tambor, *B.* **35**, 1676; v. K., Paul, *B.* **35**, 2608). Giebt mit Hydroxylaminchlorhydrat eine Verbindung $C_{19}H_{19}O_6N$ (s. u.) (H., Po., *B.* **36**, 398). Geht durch Erhitzen mit HJ (D: 1,96) in eine Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ (s. u.) über (B., v. K., T.) In kalten Alkalien unlöslich. Wird in der Wärme unter Bildung von Salzen des Trimethylanhydrobrasilons gelöst. Durch Kali und CH_3J erhält man α- und γ-Tetramethylanhydrobrasilon, durch Essigsäureanhydrid + Natriumacetat das Acetyltrimethylanhydrobrasilon. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure orange (v. K., L.).

Trimethylbrasilonoxim(?) $C_{19}H_{19}O_6N = C_{19}H_{18}O_5{:}N.OH$. *B.* Durch Erwärmen einer verdünnten alkoholischen Trimethylbrasilon-Lösung (s. o.) mit Hydroxylaminchlorhydrat (H., Po., *B.* **36**, 398). — Schmelzp.: 203—205°. Verfärbt sich beim Umlösen aus Eisessig.

Acetylverbindung des Oxims(?) $C_{21}H_{21}O_7N$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 179—182° (H., Po., *B.* **36**, 398).

Monobromtrimethylbrasilon $C_{19}H_{17}O_6Br$. *B.* Durch Oxydation von Brombrasilintrimethyläther (S. 479) mit Chromsäure (H., Po., *B.* **36**, 399). — Nadeln aus Eisessig. Zersetzt sich bei 225°. Giebt mit Acetanhydrid + Natriumacetat Monobromacetyltrimethylanhydrobrasilon (S. 481).

O
$CH_3.O$ · C · $O.CH_3$
HC (?)
· $O.CH_3$
CH_2 CH

Desoxytrimethylbrasilon $C_{19}H_{18}O_4$ = *B.* Aus Trimethylbrasilon (S. 479) und Phenylhydrazin beim Erhitzen in essigsaurer Lösung (Gilbody, Perkin, *Soc.* **81**, 1046). — Krystalle (aus viel Alkohol). Schmelzpunkt: ca. 173°. Schwer löslich in Aether, Ligroïn und kaltem Alkohol, leicht in Chloroform und heissem Benzol, ziemlich löslich in heissem Alkohol, aus welchem es sich in farblosen Nadeln abscheidet, löslich in conc. Schwefelsäure mit orangerother Farbe, welche beim Erhitzen gelbe Fluorescenz annimmt. Conc. Salzsäure färbt die Krystalle gelblichroth und löst sie beim Erhitzen unter Zersetzung. HNO_3 löst die Verbindung mit purpurner Farbe, beim Verdünnen der Lösung entsteht eine purpurrothe Fällung. Löst sich in Acetanhydrid unverändert mit rothbrauner Farbe Wird durch $KMnO_4$ leicht oxydirt.

Anhydrotrimethylbrasilon (zur Benennung vgl.: Perkin, *Soc.* **81**, 1017 Anm.) $C_{19}H_{16}O_5$ = Formel II (s. u.) (Gilbody, Pe.) bezw. Formel I (s. u.) (v. Kostanecki, Lampe).

Formel I.

O
$CH_3.O$ · CH
C
C · $O.CH_3$
HO.C · $O.CH_3$

Formel II.

O
$CH_3.O$ · C · $O.CH_3$
C (?)
· $O.CH_3$
C.OH CH

B. Aus Trimethylbrasilon (S. 479) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder Kochen mit Alkalien (v. K., L., *B.* **35**, 1672; G., Pe., *Soc.* **81**, 1043). — *Darst.* Man kocht α-Acetylanhydromethylbrasilon (3 g) (S. 481) mit einer Lösung von 2 g KOH in 50 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbade (G., Pe.). — Farblose Krystalle aus Essigsäure. Schmelzp.: 198°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in heissem Benzol oder

Ligroïn, unlöslich in Sodalösung und Ammoniak, löslich in heisser conc. Kalilauge. Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte liefert m-Hemipinsäure (Spl. Bd. II, S. 1162) und Dimethoxycarboxybenzoylameisensäure. — K.$C_{19}H_{15}O_5$. Farblose Masse, wird an der Luft grünlich; wird langsam durch Wasser, leicht durch Säuren zersetzt.

***Anhydrotetramethylbrasilone**, „**Tetramethylätherdehydrobrasiline**“ $C_{20}H_{18}O_5$ = $C_{16}H_6O(O.CH_3)_4$ (*S. 655, Z. 14 v. u.*). a) α-Verbindung. *B.* Aus α-Acetylanhydrotrimethylbrasilon (s. u.) durch Kali und CH_3J (HERZIG, POLLAK, *M.* **23**, 177). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 163—165°.

b) β-Verbindung. *B.* Aus β-Acetylanhydrotrimethylbrasilon (s. u.) durch Kali und CH_3J (H., Po., *M.* **23**, 177). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 156—159°. Schwer löslich in Alkohol.

c) γ-Verbindung. *B.* Aus Trimethylbrasilon (S. 479) durch Kali und CH_3J neben der schwer löslichen α-Verbindung (s. o.) (H., Po., *M.* **23**, 178). — Schmelzp.: 130—135°. Leicht löslich in Alkohol.

***α-Acetylanhydrotrimethylbrasilon**, „**Acetat des Trimethylätherdehydrobrasilins**“ $C_{21}H_{18}O_6$ = $C_{16}H_6O(O.CH_3)_3.O.CO.CH_3$ (*S. 655, Z. 13 v. u.*). *B.* Aus Trimethylbrasilon (S. 479) durch siedendes Acetanhydrid und Natriumacetat (H., Po., *M.* **23**, 175; G., PE., *Soc.* **81**, 1045; v. K., L., *B.* **35**, 1672). — Krystalle aus Essigsäure. Schmelzpunkt: 174—175° (G., PE.); 176° (v. K., L.). Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in den meisten anderen Lösungsmitteln in der Kälte. Lösung in conc. Schwefelsäure orange. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) eine Verbindung $C_{16}H_{10}O_5$ (S. 482).

β-Acetylanhydrotrimethylbrasilon $C_{21}H_{18}O_6$ = $C_{16}H_6O(O.CH_3)_3.O.CO.CH_3$. *B.* Man löst Trimethylbrasilon (S. 479) in Alkohol unter Zusatz von Schwefelsäure und acetylirt die beim Erkalten ausgeschiedene Verbindung (H., Po., *M.* **23**, 176). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 183—185°. Schwer löslich in Alkohol.

Monobromacetylanhydrotrimethylbrasilon $C_{21}H_{17}O_6Br$. *B.* Durch Einwirkung von Acetanhydrid + Natriumacetat auf Monobromtrimethylbrasilon (S. 480) (H., Po., *B.* **36**, 399). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 271—274°.

Verbindung $C_{19}H_{19}O_9N$; nach v. KOSTANECKI, PAUL (*B.* **35**, 2608) **Nitrobrasilintrimethylätherdiol** Formel I (s. u.); nach GILBODY, PERKIN (*Soc.* **81**, 1022) **Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon** Formel II (s. u.). *B.* Man fügt feingepulvertes Trimethyl-

Formel I.

O; $CH_3.O$; CH; C.OH; O_2N; $O.CH_3$; (?); C(OH).CH(OH); $O.CH_3$

Formel II.

O; $CH_3.O$; CH_2; O_2N; $O.CH_3$; (?); $C(OH).CH_2$; $O.CH_3$; CO.O

brasilon (10 g) (S. 479) in kleinen Portionen zu 50 ccm conc. Salpetersäure unter Kühlung (G., PE., *Soc.* **81**, 1048; vgl. auch PE., *B.* **35**, 2946; BOLLINA, v. K., TAMBOR, *B.* **35**, 1676). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig und Alkohol). Schmelzp.: 225° (B., v. K., T.). Schwärzt sich bei 225°, schmilzt bei ca. 230° unter Zersetzung (G., PE.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol, Ligroïn und Wasser, löslich in heisser Sodaoder Kali-Lösung mit violetter Farbe. Die hellgelben Krystalle färben sich am Licht dunkelgelb. Sie lösen sich in conc. Schwefelsäure mit brauner Farbe, welche beim Verdünnen und Erwärmen indigoblau und bei Zusatz von Alkohol tief violett wird. Oxydation mit $KMnO_4$ bei 25—30° führt zu 2-Carboxy-5-Methoxyphenoxyessigsäure (Spl. Bd. II, S. 1027, Z. 10 v. o.). Mit Phenylhydrazin entsteht eine Verbindung $C_{24}H_{25}O_4N_5$ (s. u.). Liefert mit Natronlauge bei 70° p-Methoxysalicylsäure (Spl. Bd. II, S. 1026, Z. 13 v. u.), Glykolsäure(?), 6-Nitrohomobrenzkatechindimethyläther (Spl. Bd. II, S. 580) und eine Verbindung $C_{18}H_{20}O_8N_2$ (4,5,4′,5′-Tetramethoxy-2,2′-Dinitrodibenzyl?) (S. 481) (v. K., PA., *B.* **35**, 2609; G., PE.).

Acetylderivat $C_{21}H_{21}O_{10}N$ = $NO_2.C_{16}H_9O_3(O.CH_3)_3.O.C_2H_3O$. *B.* Aus Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon (s. o.) durch Kochen mit Acetanhydrid (G., PE., *Soc.* **81**, 1050). — Warzige Krystalle aus Essigsäure. Schmelzp.: 150—155° (unter vorherigem Erweichen). Löst sich in Kalilauge beim Erwärmen mit purpurrother Farbe.

Verbindung $C_{24}H_{25}O_4N_5$. *B.* Aus Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon (s. o.) oder Nitrohydroxydihydrotetramethylhämatoxylon (S. 490) bei Einwirkung von Phenylhydrazin (G., PE., *Soc.* **81**, 1053). — Gelblichrothe, krystallinische Masse. Schmelzp.: ca. 170°. Unlöslich in Alkalien und Ligroïn, löslich in H_2SO_4 mit olivengrüner Farbe,

schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Eisessig und heissem Benzol mit gelber Farbe. Verharzt beim Erhitzen mit Säuren.

Verbindung $C_{24}H_{28}O_4N_5Br_2$. *B.* Aus Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon (S. 481) und p-Bromphenylhydrazin in essigsaurer Lösung (G., PE., *Soc.* **81**, 1054). — Orangerothe Nadeln (aus heissem Eisessig). Sintert bei ca. 195° und zersetzt sich bei 220°.

Verbindung $C_{18}H_{20}O_8N_2$, 4,5,4′,5′-Tetramethoxy-2,2′-Dinitrobibenzyl: (?) *B.* Aus Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon (S. 481), sowie aus Nitrohydroxydihydrotetramethylhämatoxylon (S. 490) durch Zersetzung mit Alkali neben Nitrohomobrenzkatechindimethyläther und anderen Producten (G., PE., *Soc.* **81**, 1050, 1065; v. K., PAUL, *B.* **35**, 2610; vgl. auch v. K., *B.* **35**, 4287). — Farblose Nadeln aus Toluol; Schmelzp.: 205° (G., PE). Hellgelbe Kryställchen oder weisse Nadeln aus Benzol, Alkohol oder Eisessig; Schmelzp.: 206° (v. K., PA.).

Verbindung $C_{16}H_{10}O_5$ = (?) *B.* Durch Kochen des α-Acetylanhydrotrimethylbrasilons (S. 481) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **35**, 1673). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus verdünntem Alkohol). Schwärzt sich oberhalb 250° und zersetzt sich unter Gasentwickelung bei 315°. Die farblose Lösung in Natronlauge wird unter Sauerstoffabsorption rasch bräunlichroth. Lösung in conc. Schwefelsäure orange. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung grün.

Tetraacetylderivat $C_{24}H_{18}O_9 = (CH_3.CO.O)_4C_{16}H_6O$. Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt: 239—240° (v. K., L., *B.* **35**, 1674).

Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ = (?) *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen des Trimethylbrasilons (S. 479) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (BOLLINA, v. K., TAMBOR, *B.* **35**, 1675). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 350°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung blau, dann grün. Die Lösungen in Natronlauge und verdünntem Alkohol fluoresciren blau.

Triacetylderivat $C_{22}H_{16}O_7 = (CH_3.CO.O)_3C_{16}H_7O$. Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 245° (B., v. K., T., *B.* **35**, 1675).

Brasilinsäure $C_{19}H_{18}O_9$ = (?) (vgl. PERKIN, *Soc.* **81**, 1014). *B.* Bei der Oxydation des Brasilintrimethyläthers (S. 478) mit $KMnO_4$ (vgl. Brasilsäure, Spl. zu Bd. III, S. 737) (GILBODY, PERKIN, YATES, *Soc.* **79**, 1410). — Farblose Krystalle (aus wenig Eisessig). Schmelzp.: 208—210°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Ammoniak oder Sodalösung, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser. Färbt sich mit H_2SO_4 orangeroth und löst sich dann mit derselben Farbe (PE., *Soc.* **81**, 1030). Bildet ein Hydrat (s. u.). Oxydation mit $KMnO_4$ führt zu m-Hemipinsäure und Oxalsäure, Reduction mit Natriumamalgam zum Lacton der Dihydrobrasilinsäure (S. 483). Beim Schmelzen mit KOH entsteht Norbrasilinsäure (S. 483), beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge im Einschlussrohre eine Verbindung $C_{17}H_{18}O_5$ (S. 483). Phenylhydrazin bildet Anhydrobrasilinsäurephenylhydrazon (S. 483), Kochen mit verdünnter Salpetersäure anscheinend eine Nitrosäure [Gelbe Prismen. Sintert bei 230°; schmilzt bei 245—247°]. — $K_2.C_{19}H_{16}O_9$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. Wird durch HCl, nicht aber durch Essigsäure, zersetzt. — $Ag_2.C_{19}H_{16}O_9$. Weiss, amorph.

Hydrat der Brasilinsäure $C_{19}H_{20}O_{10} = (CH_3.O)_3C_{13}H_6O(CO_2H)_2.CH(OH)_2$. *B.* Aus der Säure unter noch nicht genau erkannten Bedingungen (PE., *Soc.* **81**, 1037). — Hellgelbe, prismatische Krystalle aus Methylalkohol. Schmilzt bei 130° unter Schäumen und Umwandlung in Brasilinsäure. Geht in letztere auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure über.

Brasilinsäuremethylester $C_{21}H_{22}O_9 = C_{17}H_{16}O_5(CO_2.CH_3)_2$. *B.* Aus Brasilinsäure (s. o.) durch Kochen mit Methylalkohol und wenig Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit $CH_3J + CH_3.ONa$ auf 150° (PE., *Soc.* **81**, 1032). — Prismen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroïn, löslich in H_2SO_4 mit gelber, beim Stehen sich orange färbender Lösung.

Anhydro-Brasilinsäurephenylhydrazon $C_{25}H_{22}O_7N_2$ = *B.* Aus Brasilinsäure (S. 482) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (Pe., *Soc.* **81**, 1032). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzpunkt: 227°.

Anhydro-Brasilinsäure-p-Bromphenylhydrazon $C_{25}H_{21}O_7N_2Br$. *B.* Aus Brasilinsäure (S. 482) und p-Bromphenylhydrazin (Pe., *Soc.* **81**, 1033). — Farblose Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 180—182° (unter schwachem vorherigen Erweichen). Wird bei 200—210° anscheinend zum Theil wieder fest.

Dibrombrasilinsäure(?) $C_{19}H_{16}O_9Br_2$. *B.* Aus Brasilinsäure (S. 482) durch Brom und Kalilauge (Perkin, *Soc.* **81**, 1036). — Schmelzp.: ca. 182°.

Tetrabrombrasilinsäure $C_{19}H_{14}O_9Br_4$. *B.* Aus Brasilinsäure (S. 482) durch Brom und Kalilauge (Pe., *Soc.* **81**, 1036). — Farblose Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 170°. — $K_2.C_{19}H_{12}O_9Br_4$. Sehr wenig löslich.

Lacton der Dihydrobrasilinsäure $C_{19}H_{18}O_8$ = *B.* Aus Brasilinsäure (S. 482) durch Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung (Perkin, *Soc.* **81**, 1038). — Weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver. Schmelzp.: 227°. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem Eisessig, Benzol und Ligroïn, leicht in heissem Alkohol. Wird von $KMnO_4$ beim Kochen nur langsam oxydirt. Löst sich in H_2SO_4 mit carminrother Farbe, welche bald heller wird und endlich in lichtgelb übergeht. Aus dieser gelben Lösung scheidet sich nach einigen Tagen ein Sulfat $(CH_3.O)_3C_{13}H_6O(CO_2H)_2.CH_2.O.SO_2.OH$ ab [Weisse Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen der wässerigen Lösung auf 160° im Einschlussrohre in die Säure und H_2SO_4]. — Silbersalz $Ag.C_{19}H_{17}O_8$. Weiss, amorph.

Lacton der Dinitrodihydrobrasilinsäure $C_{19}H_{16}O_{12}N_2 = (CH_3.O)_3C_{13}H_4O(NO_2)_2(CO_2H){<}{CH_2 \atop CO}{>}O$. *B.* Aus dem Lacton der Dihydrobrasilinsäure (s. o.) in H_2SO_4 durch Erwärmen mit HNO_3 (Pe., *Soc.* **81**, 1039). — Mikroskopische Nadeln aus Eisessig. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Verpuffung. Sehr wenig löslich in Wasser.

Verbindung $C_{17}H_{18}O_5$. *B.* Aus Brasilinsäure (S. 482) durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge im Einschmelzrohre auf 155° (Perkin, *Soc.* **81**, 1035). — Farblose Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 141—142°. Leicht löslich in heissem Methylalkohol und heissem Benzol, schwer in kaltem Methylalkohol und Ligroïn, unlöslich in Wasser und Sodalösung, löslich in H_2SO_4 mit orangegelber Farbe. Wird durch HBr oder HNO_3 orangeroth gefärbt. Besitzt anscheinend die Eigenschaften eines Lactons.

Norbrasilinsäure $C_{16}H_{12}O_9$. *B.* Aus Brasilinsäure (S. 482) durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (Perkin, *Soc.* **81**, 1034). — Gelbe Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: ca. 250° (unter schneller Zersetzung). Schwer löslich in Wasser. Die Lösung giebt mit $FeCl_3$ Grünfärbung.

Säure $C_{11}H_{10}O_7$. *B.* Aus Brasilintrimethyläther (S. 478) durch Oxydation mit $KMnO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur (neben anderen Producten) (Perkin, *Soc.* **81**, 1029). — Farblose Krystalle aus Essigsäure. Erweicht bei 208°, schmilzt bei 216° (bei schnellem Erhitzen). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und heissem Eisessig. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 220—225° unter CO_2-Entwickelung und Sublimation einer krystallinischen Verbindung. Beim Schmelzen mit KOH entsteht eine Substanz, die mit $FeCl_3$ violette Färbung giebt. — $Ag_2.C_{11}H_8O_7$. Weiss, gelatinös.

Die im Hptw. Bd. III, S. 655, Z. 4 v. u. aufgeführte ***Verbindung** $C_9H_6O_4$ *ist als* **3-Oxychromonol [3,7-Dioxy-Benzopyron(4)]**: *erkannt worden* (Feuerstein, v. Kostanecki, *B.* **32**, 1025; Schall, *B.* **32**, 1045). — Löst sich in Schwefelsäure mit bläulicher Fluorescenz.

***Dimethyläther** $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3.O.C_6H_3{<}{O-CH \atop CO.\ddot{C}.O.CH_3}$ (*S. 656, Z. 3 v. o.*). Constitution: F., v. K., *B.* **32**, 1025. — Blendendweisse Schuppen aus Alkohol. Die farblose Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt violettblau (F., v. K.). Spaltet sich durch

Kochen mit Natriumäthylat in Alkohol unter Bildung von Fisetol-1[2],4-Dimethyläther (S. 109—110) und Ameisensäure (F., v. K.).

Diäthyläther $C_{13}H_{14}O_4 = C_2H_5O.C_6H_3<\begin{matrix}O-CH\\ CO.\ddot{C}.O.C_2H_5\end{matrix}$. Spiesse. Schmelzp.: 125°. Giebt beim Kochen mit Natriumalkoholat Fisetoldiäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 139) und Ameisensäure (F., v. K., *B.* **33**, 473 Anm.; *C.* **1900** I, 605).

S. 656, Z. 11 v. o. lies: „$C_9H_6O_2$" *lies:* „$C_9H_6O_4$".
S. 656, Z. 12 v. o. statt: „*B. 25, 23*" *lies:* „*B. 25, 22*".

9a. Carminsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2097 und Spl. Bd. II, S. 1227.*

S. 656, Z. 18 v. u. statt: „*B. 58*" *lies:* „*A. 58*".

12. *Chlorophyll (*S. 656—659*). *Litteratur:* s. das von MARCHLEWSKI bearbeitete Kapitel „Chlorophyll" in ROSCOE-SCHORLEMMER's Lehrbuch der organischen Chemie von BRÜHL, HJELT und ASCHAN, Bd. VI, S. 839ff. (Braunschweig 1901). — *V.* Bildung von Blattgrün erfolgt in Nostoc punctiformis, welcher unter Lichtabschluss cultivirt wird (ETARD, BOUILHAC, *C. r.* **127**, 119).

In dem alkoholischen Extracte der Blätter höherer Pflanzen findet sich ausser dem eigentlichen Chlorophyll und den Xanthophyllfarbstoffen (vgl. unten) ein zweiter grüner Farbstoff; durch fractionirtes Ausschütteln des alkoholischen Extractes mit CS_2 lässt sich eine Trennung der Farbstoffe erzielen (MARCHLEWSKI, SCHUNCK, *Soc.* **77**, 1085; *J. pr.* [2] **62**, 252). Das eigentliche Chlorophyll zeigt im Absorptionsspectrum drei Linien zwischen B und F drei zwischen F und K_β (M., SCH., *Soc.* **77**, 1080). Der zweite grüne Farbstoff unterscheidet sich von dem eigentlichen Chlorophyll durch geringere Löslichkeit in CS_2; er besitzt rothe Fluorescenz; seine grüne alkoholische Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen in Roth, und zwar von stärkerer Brechung als der Streifen in Roth beim eigentlichen Chlorophyll (M., SCH., *Soc.* **77**, 1085). — *Darst.* einer Chlorophylllösung, welche frei ist von den Xanthophyllfarbstoffen und dem zweiten grünen Farbstoffe: M., SCH., *J. pr.* [2] **62**, 258.

Versuche zur Differenzirung der verschiedenen Bestandtheile des „Chlorophylls" durch systematische Anwendung verschiedener Lösungsmittel: ETARD, *A. ch.* [7] **13**, 556. Spaltung des Hauptabsorptionsstreifens bei wachsender Verdünnung: E., *C. r.* **124**, 1351.

Veränderung beim Durchgang durch den Thierkörper: SCH., *Ch. N.* **85**, 1.

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Chlorophyll einen Strom von Salzsäure, so fällt ein Niederschlag von Phylloxanthin (S. 485) und Phyllocyanin (s. u.). Beide werden mit Aether und Salzsäure getrennt; Phylloxanthin geht in den Aether, Phyllocyanin in die Salzsäure über, vgl.: M., *J. pr.* [2] **59**, 26.

Blaues Chlorophyllin. *V.* Im Chlorophyll der Pflanzen (TSVETT, *C. r.* **131**, 842). — *Darst.* Man erschöpft die Pflanzentheile zunächst mit Petroleumäther, dann extrahirt man mit einem Gemisch von 90 Thln. Petroleumäther mit 10 Thln. starkem Alkohol. Letzteren Extract schüttelt man mehrmals mit 85%igem Alkohol aus, vermischt ihn schliesslich mit so viel 90%igem Alkohol, dass nur wenig Petroleumäther oben schwimmt, und lässt dann die rein blaue Lösung verdunsten (T.). — Schwarze, mikrokrystallinische Aggregate mit bläulichem Reflex. Das Spectrum zeigt sechs Streifen, deren vierter jenseits der Linie *E* liegt, während der fünfte bei *F* beginnt.

Chloroglobin nennt TSVETT (*C.* **1900** I, 480) einen im Protoplasma der Pflanzen befindlichen Farbstoff, welcher seiner Ansicht nach das Chlorophyll und Carotin (vgl. Hptw. III, S. 625 und S. 657, Z. 19 v. o.) mit einer hypothetischen farblosen Substanz („Hypochlorin") associirt enthält. — *Darst.* Durch Behandeln der Zellen mit conc. wässeriger Resorcinlösung und Wiederausfällen des verflüssigten Körpers mit Wasser oder Glycerin (T., *C. r.* **129**, 607). — Unlöslich in Wasser und Salzlösungen, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2 und Chloroform. Quillt in Lösungen von Na_2HPO_4, K_2CO_3 und Natriumsalicylat auf. Wird von conc. Lösungen von Resorcin, Chloralhydrat und Brenzkatechin gelöst. Wird durch verschiedene Agentien wie die Albuminoïde coagulirt. Condensirt sich mit Farbstoffen (T., *C. r.* **129**, 607).

Ueber ***Xanthophyll** (*S. 657*) vgl. ferner: SCHUNCK, *C.* **1899** II, 343; **1901** II, 857.

***Alkachlorophyll** (*S. 657*). Liefert mit alkoholischer Salzsäure Aethylphyllotaonin (S. 485), mit Essigsäure Phyllotaonin (S. 485) vgl.: MARCHLEWSKI, *Ch. Z.* **23**, 693.

Ueber Alkachlorophyll vgl. auch BODE, *C.* **1899** II, 529; M., *J. pr.* [2] **61**, 56.

***Phyllocyanin** (*S. 657*). Die Lösung in Aether ist olivengrün; ihr Spectrum zeigt fünf Bänder und ist deutlich unterschieden von dem des Phylloxanthins (S. 485) (MARCH-

LEWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 26). Schwache Base. Liefert mit Mineralsäuren Salze, mit Essigsäure nicht (vgl. M., *Ch. Z.* **23**, 692). Bei der Reduction seiner Kupferacetatdoppelverbindung mit HJ + PH_4J in Eisessig entsteht Hämopyrrol (Spl. zu Bd. IV, S. 1620) (NENCKI, M., *B.* **34**, 1689; *C.* **1901** II, 587). Desgleichen entsteht bei der Destillation mit Zinkstaub Hämopyrrol (M., *J. pr.* [2] **65**, 165). Beim Eindampfen mit alkoholischem Kali auf dem Sandbade entsteht eine grüne Masse, die, mit Wasser und Essigsäure versetzt, an Aether Phyllorubin (s. u.) abgiebt (M., *J. pr.* [2] **61**, 289).

***Phylloxanthin** (*S. 657—658*). Ueber Phylloxanthin vgl. auch: KOHL, *C.* **1898** I, 992; BODE, *J. pr.* [2] **57**, 492; **60**, 385; *C.* **1899** II, 529; M., *J. pr.* [2] **57**, 330; **59**, 25; **60**, 93; **61**, 51. — Die verdünnte Lösung ist braun mit einem Stich ins Rothe. Ihr Spectrum zeigt vier Bänder im weniger brechbaren Theil (M., *J. pr.* [2] **59**, 26).

***Phyllotaonin** (*S. 658*). Ueber Phyllotaonin vgl. auch: KOHL, *C.* **1898** I, 992; MARCHLEWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 28; **60**, 91. Wird durch Eisessig verändert. In Alkalien löslich und durch Säuren unverändert fällbar (M., *Ch. Z.* **23**, 692).

***Aethylphyllotaonin** (*S. 658, Z. 18 v. o.*). Seine Lösungen sind im durchfallenden Lichte graublau; im auffallenden Lichte erscheinen dicke Schichten purpurn (M., *J. pr.* [2] **60**, 94). Ist basisch. In wässerigen Alkalien unlöslich. Giebt beim Kochen mit alkoholischem Alkali Salze des Phyllotaonins (s. o.) (vgl. M., *Ch. Z.* **23**, 692).

***Phylloporphyrin** (*S. 658*). *Darst.* Phyllocyanin (S. 484) wird mit Alkalien in Phyllotaonin (s. o.) umgewandelt und dieses mit alkoholischem Kali bei 180° behandelt (MARCHLEWSKI, *J. pr.* [2] **65**, 161). — Die Absorptionsbande des Phylloporphyrinspectrums hat dieselbe Lage, wie diejenige des Hämatoporphyrins (Hptw. Bd. IV, S. 1619—1620), ist aber im Gegensatz zu letzterer doppelt (SCHUNCK, *C.* **1898** II, 493). Das bei der Einwirkung von Brom auf Phylloporphyrin entstehende Product zeigt ein ähnliches spektroskopisches Verhalten wie das analoge Product aus Hämatoporphyrin (M., SCH., *Soc.* **77**, 1091; *J. pr.* [2] **62**, 260). Phylloporphyrin liefert mit Natriumbichromat in Eisessig die dreibasische Hämatinsäure $C_8H_{10}O_6$ (Spl. Bd. I, S. 418, Nr. 5, 6). Das Spectrum der Base ist verschieden von den Spectren der Salze, die untereinander identisch sind (vgl. auch M., *C.* **1902** I, 1017).

***Chlorophyllan** (*S. 658—659*). Ueber die Frage der Einheitlichkeit vgl. auch: MARCHLEWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 22; **61**, 51.

Phyllorubin. *B.* Aus Phyllocyanin (S. 484) durch Eindampfen mit alkoholischem Kali auf dem Sandbade, bis die grüne Masse sich in Alkohol braunroth löst; man versetzt mit Wasser und Eisessig und schüttelt mit Aether aus (MARCHLEWSKI, *J. pr.* [2] **61**, 289). — Die ätherische Lösung ist braunroth und hat ein charakteristisches Spectrum. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit conc. Salzsäure wird es von der Salzsäure mit grüner Farbe aufgenommen.

***Chrysophyll** (*S. 659*). Ist nicht ein Zersetzungsproduct, sondern ein Begleiter des Chlorophylls (vgl. unten) (SCHUNCK, *C.* **1901** II, 858).

***Erythrophyll, Chrysophyll** (*S. 659*). Zeigt drei Absorptionsbanden im violetten und ultravioletten Theil (SCHUNCK, *C.* **1899** II, 343).

13a. Coleopterin $C_7H_5O_5N$. *V.* Farbstoff der Flügeldecken von Pyrochroa coccinea, Lina populi, Coccinella septempunctata (GRIFFITHS, *C. r.* **124**, 1460). — *Darst.* Durch Extraction der Flügeldecken obiger Coleopteren mit Alkohol und Aether (G.). — Rothe, amorphe Substanz. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig. Wird durch Einwirkung des Lichtes entfärbt.

14. *Curcumin (*S. 659—660*) $C_{21}H_{20}O_6 = C_{19}H_{12}O_2(OH)_2(O.CH_3)_2$. Ganz reines Curcumin bildet leuchtendrothe Nädelchen oder gelbrothe Prismen aus Methylalkohol. Schmelzpunkt: 183° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 192). Enthält nach der Analyse und Methoxylbestimmung auf 21 Kohlenstoffatome zwei $O.CH_3$-Gruppen. Giebt mit Hydroxylamin eine bei 173° schmelzende Verbindung $C_{21}H_{19}O_5N$.

Dimethylcurcumin $C_{23}H_{24}O_6 = C_{19}H_{12}O_2(O.CH_3)_4$. *B.* Durch Einwirkung von CH_3J auf Curcumin in alkalisch-methylalkoholischer Lösung (C., S., *B.* **30**, 193). — Goldgelbe Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 135°. Löslich in Eisessig, Methyl- und Aethyl-Alkohol, unlöslich in Alkalien.

Diacetylcurcumin $C_{25}H_{24}O_8 = C_{19}H_{12}O_2(O.CO.CH_3)_2.(O.CH_3)_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Curcumin mit der 10 fachen Menge Essigsäureanhydrid (C., S., *B.* **30**, 193). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 170—171°.

14a. Digitalis-Farbstoffe.

Farbstoff $C_{16}H_{12}O_4$. *V.* In Digitalis lutea (Adrian, Trillat, *C. r.* **129**, 889). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 217—218°. Löslich in heissem Alkohol, Chloroform und Amylalkohol, unlöslich in Wasser, Petroleumäther und verdünnten Mineralsäuren. Löslich in Alkalien mit rother Farbe. Wird von siedender Salzsäure nicht angegriffen.

Digitoflavon s. Luteolin, S. 439.

15a. Ebenholz-Farbstoffe.

Grünes Ebenholz (von Excoëcaria glandulosa oder Jacaranda ovalifolia) enthält zwei gelbe Farbstoffe, Excoëcarin und Jacarandin, und zwei orangefarbene Harze, von denen das eine ein gelber Farbstoff ist, während das andere keine färbenden Eigenschaften besitzt (A. G. Perkin, Briggs, *Soc.* **81**, 210).

Excoëcarin $C_{13}H_{12}O_5$. *V.* Im grünen Ebenholz (P., B., *Soc.* **81**, 212). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 219—221° (unter Zersetzung). Färbt sich bei 210° orangegelb. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol und Chloroform. Löslich in Alkalien mit violettrother, in Ammoniak mit rothbrauner Farbe; die Lösungen oxydiren sich an der Luft und werden prächtig braun. H_2SO_4 löst die Verbindung mit brauner, HNO_3 mit orangegelber Farbe. Ist ein schwacher, substantiver Farbstoff für thierische Faser. Oxydation mit Brom liefert Excoëcaron (s. u.). Beim Schmelzen mit Alkali entsteht Hydrotoluchinon (Spl. Bd. II, S. 577), welches zum Theil in Hydrochinoncarbonsäure übergeht.

Verbindung $C_{19}H_{16}O_7 = C_{13}H_{12}O_5.C_6H_4O_2$ (?). *B.* Aus Excoëcarin (s. o.) und p-Benzochinon (S. 255) in heisser alkoholischer Lösung (P., B., *Soc.* **81**, 215). — Grüne Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 190° (unter Zersetzung). Die alkoholische Lösung ist tiefbraun, die alkalische der des Excoëcarons (s. u.) ähnlich. Bei Einwirkung von siedender Natriumbisulfitlösung entsteht wieder Excoëcarin.

Excoëcarindimethyläther $C_{15}H_{16}O_5 = C_{13}H_{10}O_5(CH_3)_2$. (Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt.) *B.* Aus Exoëcarin (s. o.) mit CH_3J + KOH in Methylalkohol (P., B., *Soc.* **81**, 215). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 117—119°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in CS_2; die Lösungen zeigen grüne Fluorescenz. H_2SO_4 giebt eine röthlichbraune Lösung, welche auf Zusatz eines Tropfens HNO_3 erst blauviolett, dann orangegelb wird. Dampft man die Lösungen des Aethers in Salpetersäure (D: 1,54) ein, so entsteht neben Oxalsäure eine in Nadeln krystallisirende Nitroverbindung.

Tribenzoylexcoëcarin $C_{34}H_{24}O_8 = C_{13}H_9O_5(C_7H_5O)_3$. *B.* Beim Erhitzen des Excoëcarins (s. o.) mit Benzoësäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 725) auf 175—185° (P., B., *Soc.* **81**, 213). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 168—171°. Schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in Essigsäure, unlöslich in verdünntem Alkali.

Excoëcaron $C_{13}H_{10}O_5$. *B.* Aus Excoëcarin (s. o.) durch Brom in alkoholischer Kaliumacetatlösung (P., B., *Soc.* **81**, 214). — Kupferfarbene Nadeln oder Blättchen aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 250°. Schwer löslich in Alkohol. Löslich in kaustischen Alkalien mit brauner Farbe, welche beim Stehen olivengrün und endlich bräunlichschwarz wird. Liefert bei Reduction wieder Excoëcarin.

Jacarandin $C_{14}H_{12}O_5$. *V.* Im grünen Ebenholz (Perkin, Briggs, *Soc.* **81**, 217). — Gelbe Platten oder Blättchen. Schwärzt sich bei 220°, schmilzt bei 243—245° unter Gasentwickelung. Schwer löslich in Alkohol und den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in H_2SO_4 mit orangerother Farbe. Die Lösungen zeigen grüne Fluorescenz. Alkoholisches $FeCl_3$ färbt die Lösung der Substanz grünlichschwarz. Gleicht in seinen Färbeeigenschaften dem Luteolin (S. 439). Die Lösung giebt mit alkoholischem Bleiacetat eine orangegelbe Fällung. — $K.C_{28}H_{23}O_{10}$. Entsteht bei Behandlung der Acetylverbindung (s. u.) mit alkoholischer Kaliumacetatlösung. Gelbe Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol.

Diacetyljacarandin $C_{18}H_{16}O_7 = C_{14}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Jacarandin (s. o.) durch Erhitzen mit Acetanhydrid (6 Thle.) und Natriumacetat (1 Thl.) (P., B., *Soc.* **81**, 218). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 192—194°. Schwer löslich in Alkohol.

Dibenzoyljacarandin $C_{28}H_{20}O_7 = C_{14}H_{10}O_5(C_7H_5O)_2$. *B.* Aus Jacarandin (s. o.) und Benzoësäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 725) (P., B., *Soc.* **81**, 219). — Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 167—169°.

15b. Farbstoff $C_{16}H_{12}ON_2$ aus Echinus esculentus.

Violetter Farbstoff. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2 und Weinsäurelösung. Wird beim Kochen mit starken Mineralsäuren in Leucin und Formaldehyd gespalten (Griffiths, *C. r.* **131**, 421).

S. 661, Z. 26 v. o. nach 321 füge hinzu: „(Liebermann, B. ***11****, 606)“.*

18a. Flemingia-Farbstoffe (Waras). Waras — ein Farbstoff der Wurzelrinde von Flemingia congesta — enthält Flemingin, Homoflemingin, ein hochschmelzendes und ein niedrigschmelzendes Harz und ein Wachs (A. G. Perkin, *Soc.* **73**, 660).

Flemingin $C_{12}H_{12}O_3$. Dunkelorangerothes Pulver aus mikroskopischen Nadeln. Schmelzp.: 171—172°. Schwer löslich in heissem Toluol und Chloroform, leicht in kaltem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in CS_2. Löslich in Alkalien mit tieforangerother Farbe. Färbt Seide goldgelb. Giebt bei der Kalischmelze Salicylsäure, Essigsäure und eine krystallinische Säure vom Schmelzp.: 182—184° (P., *Soc.* **73**, 661).

Homoflemingin. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 165—166°. Schwer löslich in Toluol, leicht in Alkohol und Chloroform. Löslich in Alkalien mit orangerother Farbe (P., *Soc.* **73**, 664).

Harz $C_{12}H_{12}O_3$. Ziegelrothes Pulver. Schmelzp.: 162—164°. Löslich in Alkalien mit brauner Farbe. Giebt bei der Kalischmelze Salicylsäure und Essigsäure (P., *Soc.* **73**, 663).

Harz $C_{13}H_{14}O_3$. Tieforangebraune, spröde Masse. Schmelzp.: unter 100°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in CS_2. Löslich in Alkalien mit brauner Farbe. Giebt bei der Kalischmelze Salicylsäure und Essigsäure (P., *Soc.* **73**, 664).

19. *Gallenfarbstoffe (*S. 661—664*). Nachweis im Harn (mittels Diazobenzolsulfonsäure): Krokiewicz, Batko, *C.* **1898** I, 905; Jolles, *C.* **1898** I, 1040. Qualitative und quantitative Gallenfarbstoff-Bestimmung im Harn: J., *H.* **27**, 83.

1) ***Bilirubin** $(C_{16}H_{18}O_3N_2)_x$ (*S. 662—663*). Zur Zusammensetzung vgl.: Orndorf, Teeple, *Am.* **26**, 91; Küster, *B.* **35**, 1270. *Darstellung* von krystallinischem Bilirubin: K., *H.* **26**, 315; *B.* **35**, 1269; O., T., *Am.* **26**, 86; vgl. Thudichum, *J. pr.* [2] **61**, 572. — Krystallisirt aus heissem Dimethylanilin in breiten, an beiden Enden schief abgeschnittenen Säulen (K.). Schmelzp.: 192—192,8° (O., T.). 1 Thl. Biluribin löst sich in 567 Thln. Chloroform und 112,6 Thln. Dimethylanilin bei Zimmertemperatur und in 30,9 Thln. Dimethylanilin bei dessen Siedetemperatur (K., *H.* **26**, 317). Bilirubin löst sich in Alkohol nicht, giebt aber an Alkohol sofort einen grünblauen Farbstoff ab, wenn der Alkohol eine Spur HCl enthält (K., *B.* **35**, 1268). Ueber die Oxydation vgl.: K., *H.* **26**, 321; *B.* **35**, 1272. Bilirubin wird durch Jodlösung nicht substituirt, sondern erst zu Biliverdin (s. u.), dann zu Bilixanthin (S. 488) oxydirt (Jolles, *M.* **20**, 283 ff.; vgl. auch: *J. pr.* [2] **59**, 313; vgl. dagegen: Th., *J. pr.* [2] **61**, 568). Kuppelt in stark saurer Lösung mit Diazoverbindungen (Pröscher, *H.* **29**, 411). Nachweis im Harn: P., *C.* **1901** I, 596. Nachweis in den Fäces: Schorlemmer, *C.* **1900** I, 1309. Bestimmung im Harn mittels Hübl'scher Jodlösung: J., *M.* **20**, 299.

Acetophenon-azo-bilirubin $C_{24}H_{24}O_4N_4$. *Darst.* Durch Einwirkung von diazotirtem Aminoacetophenon auf Bilirubin (P., *H.* **29**, 411). — Mikroskopische, schwarze Nadeln. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Amylalkohol, Dimethylanilin, Dichlorhydrin, conc. Salzsäure, Schwefelsäure, verdünnter Kalilauge und Ammoniak, sehr wenig in Aether, Schwefelkohlenstoff und Wasser, unlöslich in conc. Kalilauge.

2) ***Urobilin** $C_{32}H_{40}O_7N_4$ (*S. 663*). *V.* In der Ascites-Flüssigkeit bei Nephritis (Stich, *C.* **1902** I, 364). — *B.* Durch Oxydation von Hämopyrrol an der Luft oder im Thierkörper (Nencki, Zaleski, *B.* **34**, 1004). — *Darst.* Man sättigt Harn mit NH_4Cl, filtrirt und sättigt das Filtrat mit $(NH_4)_2SO_4$. Der jetzt erhaltene Niederschlag wird durch Lösen in Wasser und Fällen mit $(NH_4)_2SO_4$ gereinigt und dann in absolutem Alkohol gelöst; oder man löst ihn in einem Gemisch aus 1 Thl. Chloroform und 2 Thln. Aether (Garrod, Hopkins, *J. Th.* **1896**, 864). Zur Darstellung vgl. auch: Salkowski, *C.* **1897** I, 1133. — Leicht löslich in Chloroform. Wird aus der wässerigen Lösung durch $(NH_4)_2SO_4$ vollständig gefällt. Absorptionsspectrum: G., H. Absorptionsspectren verschiedener Lösungen: S., *C.* **1897** I, 1134. Ammoniakalische Lösungen werden nicht verändert durch Magnesium-, Cadmium-, Cupro-, Ferro-, Ferri- und Mangan Salze, dagegen durch Mercurisulfat roth, durch Nickel- und Kobalt-Salze, besonders aber Kupfersalze violett. — Nachweis im Harn: Leo, *C.* **1897** I, 440; Lépinois, *C.* **1897** II, 1162; Roman, Delluc, *C.* **1900** II, 498. Zum spectroskopischen Nachweis in stark gefärbten Urinen fällt man die störenden Farbstoffe durch Mercurisulfat aus (Denigès, *C.* **1897** I, 1128).

Nach Thudichum (*J. pr.* [2] **61**, 570; vgl. Hopkins, Garrod, *Soc.* **74** I, 389) ist Urobilin identisch mit Omicholin (Hptw. Bd. III, S. 667, Z. 2 v. o.) und verschieden von dem durch Reduction des Bilirubins entstehenden **Hydrobilirubin.**

3) ***Biliverdin** (*S. 663*). *B.* Man löst Bilirubin (s. o.) in Chloroform und lässt die zwei Atomen Jod (auf $C_{16}H_{18}O_3N_2$) entsprechende Menge Hübl'scher Jodlösung (Jod und $HgCl_2$ in Alkohol) darauf einwirken (Jolles, *M.* **20**, 288; *J. pr.* [2] **59**, 317; vgl. dagegen:

Thudichum, *J. pr.* [2] **61**, 568). Durch Oxydation von Bilirubin mit Ammoniumpersulfat in alkalischer Lösung (Hugounenq, *C. r.* **132**, 92). — *Darst.* Man mischt trockenes Bilirubin mit nicht zu viel Na_2O_2, giebt dazu tropfenweise Wasser und dann verdünnte Salzsäure bis zur deutlich grünen Färbung (H., Doyon, *J. Th.* **1896**, 452). — Wird durch Kaliumdichromat in Eisessiglösung zu Biliverdinsäure (s. u.) oxydirt (Küster, *B.* **30**, 1831). — Ueber Reactionen des Biliverdins s.: J., *C.* **1899 II**, 59.

Biliverdinsäure $C_8H_9O_4N = HO_2C.C_5H_7<^{CO}_{CO}>NH$, **Imid der dreibasischen Hämatinsäure** $C_8H_{10}O_6$ (vgl. Spl. Bd. I, S. 418, Nr. **5**, 6). Zur Constitution vgl.: K., *B.* **33**, 3022. — *B.* Durch Oxydation von Biliverdin (S. 487) und Hämatin (resp. Hämatoporphyrin) in Eisessiglösung mit Dichromat (K., *B.* **30**, 1831; **32**, 677; **35**, 1271; *A.* **315**, 186). Aus dem Anhydrid $C_8H_8O_5$ der dreibasischen Hämatinsäure (Spl. Bd. I, S. 418, Nr. **5**, 6) durch alkoholisches Ammoniak bei 100—110° (K.). — Zur Darstellung vgl.: K., *H.* **26**, 326. — Farblose Nadeln aus Wasser, monokline (Wülfing) Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 113—114°. Bei Zimmertemperatur lösen 100 Thle. Wasser 4 Thle. Säure und 100 Thle. Aether 6 Thle. Säure (vgl. auch: K., *H.* **28**, 36). K^{25}: 0,00366 (vgl. indess K., *B.* **35**, 1272 Anm. 2). Entfärbt kalte alkalische Kaliumpermanganatlösung sofort. Durch Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure oder Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoff oder Kochen mit Natronlauge (und darauf folgendes Ansäuern) entsteht das Anhydrid $C_8H_8O_5$ der dreibasischen Hämatinsäure. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht das Imid $C_7H_9O_2N$ der zweibasischen Hämatinsäure (s. u.). Das aus dem Silbersalz durch CH_3J entstehende Methylirungsproduct giebt bei der Verseifung Methylamin. — $NH_4.C_8H_8O_4N$. Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich gegen 170°. — $Ca(C_8H_8O_4N)_2 + H_2O$. Nadeln aus Wasser. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Zn(C_8H_8O_4N)_2$. Monoklinholoëdrische (Wülfing) Tafeln aus Wasser. Sehr wenig löslich in heissem Wasser. — $Cd(C_8H_8O_4N)_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_8H_8O_4N$. Aus der freien Säure $+ Ag_2O$. Mikroskopische Nadeln. Unlöslich in Alkohol und Aether. — $Ag_2.C_8H_7O_4N$. Amorpher Niederschlag aus der alkoholischen Lösung des Ammoniumsalzes durch $AgNO_3$.

Zweibasische Hämatinsäure $C_7H_{10}O_4$ [Methyläthylmaleïnsäure $HO_2C.C(CH_3)$: $C(C_2H_5).CO_2H$ (?)]. *B.* Durch Hydrolyse ihres Anhydrids $C_7H_8O_3$ (s. u.) (K., *B.* **33**, 3023; *A.* **315**, 214). Neben einer isomeren Säure durch Verseifen des Imids $C_7H_9O_2N$ (s. u.) (K.). — $Ca.C_7H_8O_4 + H_2O$. Blättchen. — $Ba.C_7H_8O_4 + H_2O$. Blättchen. — $Ag_2.C_7H_8O_4$. Amorph.

Anhydrid $C_7H_8O_3$ (Methyläthylmaleïnsäureanhydrid?). *B.* Durch Verseifung des Imids $C_7H_9O_2N$ (s. u.) mit Baryt und Zerlegen des in Blättchen krystallisirenden Baryumsalzes mit Säuren (K., *B.* **33**, 3023; *A.* **315**, 211). — Wasserhelles Oel. Kp: 228—229°. Riecht pfefferminzähnlich. Schmeckt süsslich-brenzlich. Mit Wasserdampf flüchtig. Ziemlich löslich in heissem Wasser. Löst sich langsam in der Kälte, schnell in der Wärme in Soda und Ammoniak zu Salzen der Säure $C_7H_{10}O_4$.

Imid $C_7H_9O_2N$ (Methyläthylmaleïnsäureimid?). *B.* Aus der Biliverdinsäure (s. o.) oder dem Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure (Spl. Bd. I, S. 418, Nr. **5**, 6) durch alkoholisches Ammoniak bei 125—130° (K., *B.* **33**, 3023; *A.* **315**, 207). — Schmale Blättchen aus Salzsäure. Schmelzp.: 72,5°. Sublimirt in irisirenden Blättchen. In organischen Mitteln leicht, in heissem Wasser ziemlich löslich. Riecht nach Jodoform und Phenol. Reagirt neutral. Bei der Verseifung mit Baryt entstehen zwei isomere Salze $Ba.C_7H_8O_4 + H_2O$, aus denen beim Ansäuern das Anhydrid $C_7H_8O_3$ (Methyläthylmaleïnsäureanhydrid?, s. o.) und eine Säure $C_7H_{10}O_4$ (s. u.) erhalten werden.

Säure $C_7H_{10}O_4$ (Aethylitaconsäure?). *B.* Als leicht lösliches Baryumsalz (Prismen) bei der Verseifung des Imids der zweibasischen Hämatinsäure (s. o.) durch Baryt (neben der oben aufgeführten isomeren, zweibasischen Hämatinsäure) (K., *B.* **33**, 3023; *A.* **315**, 216). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 175—176° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Zweibasische, ungesättigte Säure. — $Ca.C_7H_8O_4 + H_2O$. Kleine Nadeln, aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch $CaCl_2$ in der Hitze. Wird bei 140° noch nicht entwässert. — $Ba.C_7H_8O_4 + H_2O$. Prismen. Ziemlich löslich in Wasser.

Bilixanthin $C_{16}H_{18}O_6N_2$. *B.* Man löst Bilirubin (S. 487) in Chloroform und lässt die sechs Atomen Jod (auf $C_{16}H_{18}O_3N_2$) entsprechende Menge Hübl'scher Jodlösung darauf einwirken (Jolles, *C.* **1899 II**, 59; *M.* **20**, 295). — Gelbe, amorphe Verbindung. Löslich in Alkohol, Chloroform und Amylalkohol, zum grossen Theil löslich in Aether, unlöslich in CS_2. Löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten.

4) ***Bilifuscin** (*S. 663—664*) $C_{64}H_{96}O_{14}N_7$ (v. Zumbusch, *H.* **31**, 446). Schmelzp.: 183°. Nur mässig löslich in Alkohol (v. Z.). Ist nach Küster (*B.* **35**, 1268) — ebenso wie

*Biliprasin (*S. 664*) und *Bilihumin (*S. 664*) — nicht als chemisches Individuum anzusehen.

19a. Genisteïn $C_{14}H_{10}O_5$. *V.* Kommt neben Luteolin in Genista tinctoria vor. Im wässerigen Extract wird Luteolin durch Bleiacetat, Genisteïn aus der Mutterlauge durch Ammoniak gefällt (PERKIN, NEWBURY, *Soc.* **75**, 832). — Farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig, sehr wenig in Wasser. Giebt beim Kochen mit Kalilauge Phloroglucin und p-Oxyphenylessigsäure. Färbt Aluminiumbeizen schwach gelb.

Dimethyläther $C_{16}H_{14}O_5 = C_{14}H_8O_5(CH_3)_2$. *B.* Aus Genisteïn durch Methylirung. Es entstehen zwei Verbindungen (P., HORSFALL, *Soc.* **77**, 1310):

a) Schmelzp.: 137—139°. Leicht löslich in Alkohol. Liefert mit alkoholischer Kalilauge Phloroglucinmonomethyläther und p-Methoxyphenylessigsäure.

b) (Vielleicht $C_{17}H_{16}O_5$, Methylgenisteïndimethyläther?). Schmelzp.: 200—202°. Schwer löslich in Alkohol. Liefert mit alkoholischer Kalilauge Methoxyphenylessigsäure. Das Acetylderivat bildet Nadeln vom Schmelzp.: 212—214°.

Diäthyläther $C_{18}H_{18}O_5 = C_{14}H_8O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Genisteïn mit alkoholischer Kalilauge und Aethyljodid (P., H., *Soc.* **77**, 1313). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 132—134°.

Triacetylgenisteïn $C_{20}H_{16}O_8 = C_{14}H_7O_5(C_2H_3O)_3$. *B.* Genisteïn wird mit Essigsäureanhydrid gekocht (PERKIN, NEWBURY, *Soc.* **75**, 833). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 197—201°. Schwer löslich in Alkohol.

Acetylgenisteïndimethyläther $C_{18}H_{16}O_6 = C_{14}H_7O_3(C_2H_3O)(O.CH_3)_2$. *B.* Der Dimethyläther vom Schmelzp.: 137—139° (s. o.) wird mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht (P., N., *Soc.* **75**, 835; P., HORSFALL, *Soc.* **77**, 1310). — Farblose Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 202—204°.

Acetylgenisteïndiäthyläther $C_{20}H_{20}O_6 = C_{14}H_7O_3(CO.CH_3)(O.C_2H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 168—170° (P., H.).

Tetrabromgenisteïn $C_{14}H_6O_5Br_4$. *B.* Aus Genisteïn, in Eisessig suspendirt, und Brom (PERKIN, NEWBURY, *Soc.* **75**, 834). — Farblose Nadeln (aus Eisessig oder Nitrobenzol). Schmelzp.: über 290°.

19b. Gossypetin $C_{16}H_{12}O_8$. *V.* In den Baumwollblüthen (PERKIN, *Soc.* **75**, 826). — Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Die orangerothe Lösung in Alkalien wird beim Schütteln oder Verdünnen mit Wasser erst grün, dann braun. Alkoholische $FeCl_3$-Lösung erzeugt eine olivgrüne Färbung, alkoholisches Bleiacetat einen rothen Niederschlag. Giebt bei der Kalischmelze Phloroglucin und Protokatechusäure. — Chlorhydrat. Orangerothe Nadeln. — Jodhydrat $C_{16}H_{12}O_8.HJ$. — Sulfat $C_{16}H_{12}O_8.H_2SO_4$. Orangerothe Nadeln. Dissociirt mit Wasser. — Kaliumsalz $K.C_{16}H_{11}O_8$. Gelber Niederschlag.

Hexacetylgossypetin $C_{28}H_{24}O_{14} = C_{16}H_6O_8(C_2H_3O)_6$. *B.* Gossypetin wird 6 Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht (P., *Soc.* **75**, 828). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 222° bis 224°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol.

20. *Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$ (*S. 664—666*). Constitution: Formel I (s. u.) (BOLLINA, V. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **35**, 1677) bezw. Formel II (s. u.) (PERKIN, YATES,

Formel I.

HO, HO·, O, CH, C.OH, $CH.CH_2.C_6H_3(OH)_2^{3,4}$?

Formel II.

HO, HO·, O, CH, CH, ·OH, ·OH, CH.OH, CH_2 ?

Soc. **81**, 235). — Liefert bei Destillation unter vermindertem Druck kein Resorcin, sondern nur Pyrogallol (P., Y.). Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption: LEPETIT, *Bl.* [3] **23**, 627.

* **Tetramethyläther des Hämatoxylins** $C_{20}H_{22}O_6 = C_{16}H_{10}O_2(O.CH_3)_4$ (*S. 664*). *Darst.* Man löst bei 100° getrocknetes Hämatoxylin (10 g) in heissem Methylalkohol und fügt methylalkoholische Kalilaugelösung (enthaltend 10 g KOH), sowie 25 g Dimethylsulfat hinzu. Sobald die Reaction vorbei ist, versetzt man noch einmal mit der gleichen

Menge KOH und Dimethylsulfat, kühlt ab und verdünnt mit 4 Thln. Wasser (P., *Soc.* **81**, 1059). — Farblose Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser) vom Schmelzp.: 65—68°. Schmilzt wasserfrei bei 142°. Bei Oxydation mit Chromsäure entstehen ausser Tetramethyhämatoxylon (s. u.) noch 2-Carboxy-5,6-Dimethoxyphenoxyessigsäure und m-Hemipinsäure. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte entstehen m-Hemipinsäure, 2-Carboxy-5,6-Dimethoxyphenoxyessigsäure und Hämatoxylinsäure (s. u.) (P., Y., *Soc.* **81**, 240).

Tetramethylhämatoxylon $C_{20}H_{20}O_7$ = [Strukturformel: CH_3O, $CH_3.O$, O, C, (OH)C, CH.OH, CH, $.O.CH_3$, $.O.CH_3$ (?)] *B.* Aus Hämatoxylintetramethyläther (S. 489) durch Oxydation mit Kaliumbichromat und H_2SO_4 oder Chromsäure in Eisessiglösung (Perkin, *Soc.* **81**, 1060). — In reinem Zustand völlig farblos. Schmelzp.: 195° (unter Gasentwickelung). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, ausser Toluol und Essigsäure, löslich in conc. Schwefelsäure mit orangerother Farbe. Durch HNO_3 entsteht Nitrohydroxydihydrotetramethylhämatoxylon (s. u.).

***Anhydrotetramethylhämatoxylon, „Tetramethylätherdehydrohämatoxylin"** $C_{20}H_{18}O_6$ = [Strukturformel: $CH_3.O$, $CH_3.O$, O, C, C, C.OH, CH, $.O.CH_3$, $.O.CH_3$ (?)] (*S. 664, Z. 2 v. u.*). *B.* Aus der Acetylverbindung (s. u.) durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (P., *Soc.* **81**, 1062). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 208—210°. Ziemlich löslich in heissem Alkohol, schwer in Benzol und kaltem Alkohol, löslich in conc. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. Bei Zusatz von Brom zur Lösung in Chloroform entsteht unter HBr-Entwickelung eine braune Fällung. Bei vorsichtigem Erhitzen im N-Strome entsteht in kleiner Menge ein gelbes Sublimat, dann tritt Zersetzung ein. — $K.C_{20}H_{17}O_6$. Farblose Krystalle (aus Methylalkohol), welche durch Trocknen bei 100° feinpulverig und durchsichtig werden. Färbt sich an der Luft hellgrün. Wird durch Wasser oder Essigsäure zersetzt.

***Acetylanhydrotetramethylhämatoxylon** $C_{22}H_{20}O_7 = C_{16}H_5O(O.CH_3)_4.O.C_2H_3O$ (*S. 665, Z. 7 v. o.*). *B.* Aus Tetramethylhämatoxylon (s. o.) durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (P., *Soc.* **81**, 1062). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 193—194°.

Nitrohydroxydihydrotetramethylhämatoxylon $C_{20}H_{21}O_{10}N$ = [Strukturformel: $CH_3.O$, $CH_3.O$, O, CH_2, $C(OH).CH_2$, CO.O, O_2N, $.O.CH_3$, $.O.CH_3$ (?)] *B.* Aus Tetramethylhämatoxylon (s. o.) durch HNO_3 neben 2-Carboxy-5,6-Dimethoxyphenoxyessigsäure (Perkin, *Soc.* **81**, 1063). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 204—205° (unter Schwärzung und Gasentwickelung). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht in heissem Eisessig, unlöslich in verdünnter Sodalösung, löslich in KOH-Lösung mit violetter Farbe. Die Lösung in Kalilauge wird beim Stehen farblos und scheidet eine Fällung aus, welche aus genau den gleichen Substanzen, Nitrohomobrenzkatechindimethyläther vom Schmelzp.: 118° und der Verbindung $C_{18}H_{20}O_8N_2$ vom Schmelzp.: 205° besteht, die aus Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon bei gleicher Behandlung erhalten werden (vgl. S. 481). Bei Einwirkung von Phenylhydrazin entsteht ebenfalls dieselbe Verbindung $C_{24}H_{25}O_4N_5$ (S. 481), wie aus Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon.

Dinitrotetramethylhämatoxylon $C_{20}H_{20}O_{12}N_2$. *B.* Durch Erwärmen von 10 g Tetramethylhämatoxylon (s. o.) mit 50 ccm Eisessig + 25 ccm conc. Salpetersäure bis zur Lösung (Herzig, Pollak, *B.* **36**, 399). — Gelbliche Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt: 187—192° (unter Zersetzung). Scheidet sich aus Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O ab.

Hämatoxylinsäure $C_{20}H_{20}O_{10}$ = [Strukturformel: $O.CH_3$, O, $CH_3.O$, CH, CHO, CO_2H, CO_2H, $O.CH_3$, $O.CH_3$ (?)] *B.* Aus Hämatoxylintetramethyläther (S. 489) durch Oxydation mit $KMnO_4$ (Perkin, Yates, *Soc.* **81**, 243). — Farblose Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 180°. Sehr leicht löslich in heissem Eisessig und Methylalkohol, sehr wenig in Wasser und Benzol, löslich in conc. Schwefelsäure mit röthlichbrauner Farbe. Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht Dihydrohämatoxylinsäure (S. 491). — Kupfersalz. Mattgrün. Sehr wenig löslich. — $Ag_2.C_{20}H_{18}O_{10}$.

Lacton der Dihydrohämatoxylinsäure $C_{20}H_{20}O_9$ = [Strukturformel: O.CH₃ O; CH₃.O … CH — … O.CH₃; CH₂; O.CH₃; CO.O CO₂H (?)]
B. Aus Hämatoxylinsäure (S. 490) durch Reduction mit Natriumamalgam und darauffolgendes Ansäuern; die zunächst entstehende Dihydrohämatoxylinsäure wandelt sich sofort in ihr Lacton um (P., Y., *Soc.* **81**, 244). — Farblose Nadeln. Schmelzpunkt: 192—193°. Leicht löslich in heissem Eisessig, schwer in heissem, unlöslich in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol. Mit conc. Schwefelsäure färben sich die Krystalle lachsfarben, beim Stehen entsteht eine rosafarbene Lösung, welche beim Erwärmen sich intensiver färbt und beim Verdünnen mit Wasser eine weisse amorphe Fällung abscheidet. — Ag. $C_{20}H_{19}O_9$. Weiss, amorph. Sehr wenig löslich in Wasser.

*Hämateïn $C_{16}H_{12}O_6$ (*S. 665*). Constitution: [Strukturformel: HO, O; O: … CH; C.OH; C.CH₂.C₆H₃(OH)₂^{3,4} (?)] (Bollina, v. Kostanecki, Tambor, *B.* **35**, 1678). — Na. $C_{16}H_{11}O_6$. — K.$C_{16}H_{11}O_6$. *B.* Durch Einwirkung von Kaliumacetat in alkoholischer Lösung (Perkin, *Soc.* **75**, 443). Schwarze Körner. Etwas löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

20a. Hämoverdin. *V.* Im Blute von Thieren, die mit Phenylhydrazin vergiftet worden sind (Lewin, *C. r.* **133**, 599; *Z. B.* **42**, 131). — *Darst.* Das Blut wird unter Zusatz von verdünnter Salpetersäure durch Erhitzen coagulirt, das getrocknete grüne Coagulum mit Alkohol extrahirt, der Alkohol bei niederer Temperatur verdunstet, der Rückstand in Paraldehyd aufgenommen und der Paraldehyd abgedunstet. — Amorphes, grünes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Paraldehyd, schwer in Aether, unlöslich in Chloroform. Die Lösungen zeigen Dichroismus. Das Absorptionsspectrum besitzt ein breites dunkles Band im Gelb bei *D*, zwei schmälere Streifen im Orange zwischen *C* und *D* und einen vierten Streifen im Grün zwischen *D* und *E*.

21. *Harnfarbstoffe (*S. 666—667*).

Das im Hptw. Bd. III, S. 667, Z. 2 v. o. erwähnte ***Omicholin** *ist identisch mit* **Urobilin** (*S. 487*)*; vgl. Thudichum, J. pr.* [2] ***61****, 663.*

***Urorubin** (*S. 667, Nr. 7*) *ist identisch mit Indirubin* (Spl. Bd. II, S. 947) (Maillard, *C. r.* **132**, 990).

24. *Melanin (*S. 668—669*). Das Melanin aus Rinderaugen — durch indifferente Isolirungsmethoden bereitet — enthält nach Landolt (*H.* **28**, 192) 1,9 % Asche, darunter weniger als 0,01 % Eisen. Die Elementaranalyse ergiebt, auf aschenfreie Substanz berechnet, einen Gehalt von 54,5 % C, 5,3 % H, 12,7 % N.

Ueber Melanine vgl. auch: Kobert, *C.* **1901** I, 1201.

Ueber Sarkomelanin, aus Lebersarkom, $C_{68}H_{64}O_{26}N_{10}S + \frac{1}{2}H_2O$ vgl. Schmiedeberg, *A. Pth.* **39**, 75.

S. 668, Z. 12 v. u. füge hinzu: „Schmiedeberg, C. ***1897*** *I, 1063".*

Als **Melanoïdine** und **Melanoïdinsäuren** bezeichnet Schmiedeberg (*A. Pth.* **39**, 65) Substanzen, welche in geringer Menge aus Eiweisskörpern beim Erhitzen mit Säuren gewonnen werden und in ihren Eigenschaften mit den alkalilöslichen schwarzen, thierischen Pigmenten übereinstimmen. Vgl. darüber Samuely, *B. Ph. P.* **2**, 355.

S. 669, Z. 16 v. o. hinter „**Hippomelanin**" *schalte ein*: „$C_{52}H_{39}O_{18}N_9S + \frac{1}{2}H_2O$?".

26. *Orseille, Persio, Lackmus (*S. 669—670*). Die Orseillegährung wird durch Mikroorganismen hervorgerufen (Czapek, *C.* **1898** I, 684).

27a. Phoenin $C_{14}H_{16}O_7$. *V.* Im Purpurholz (Copaïfera bracteata) (Kleerekoper, *C.* **1901** II, 858). — *Darst.* Durch Ausziehen des Holzes mit Alkohol, Aufnehmen des Extractes mit Wasser und Ausschütteln mit Essigäther. — Farblose Nädelchen (aus heissem Wasser). Geht bei 1-stdg. Erhitzen auf 150—160° quantitativ unter Wasserabspaltung in Phoeniceïn (s. u.) über (Kl., *C.* **1901** II, 1085); letzteres entsteht auch durch Kochen mit Mineralsäuren.

Phoeniceïn $C_{14}H_{14}O_6$. *B.* Aus Phoenin durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure (Kl., *C.* **1901** II, 858) oder durch 1-stdg. Erhitzen auf 150—160° (Kl., *C.* **1901** II, 1085). Mikroskopische Stäbchen. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether.

In reinem Zustand violett gefärbt. Bildet mit Alkalien und mit Ammoniak blaue unbeständige Salze, mit Säuren lockere, durch Wasser zersetzbare Additionsproducte von rother Farbe. Wird durch Zinkstaub und Eisessig zu einer Leukoverbindung reducirt. Essigsäureanhydrid liefert wahrscheinlich eine Triacetylverbindung. HNO_3 spaltet CO_2 ab und oxydirt zu Trinitroresorcin. Wird durch Alkalien zersetzt.

29a. Farbstoffe aus **Rhamnus cathartica.**

Rhamnochrysin $C_{13}H_{12}O_7$. *V.* Im wässerigen Auszug der Früchte von Rhamnus cathartica, namentlich der alten Früchte; in letzteren tritt die Menge des Rhamnocitrins (s. u.) zurück, wogegen die des Rhamnochrysins stark vermehrt ist (Tschirch, Polacco, *Ar.* **238**, 470). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 225—226°.

Rhamnocitrin $C_{13}H_{10}O_5$. *V.* In den Früchten von Rhamnus cathartica (Tschirch, Polacco, *Ar.* **238**, 460). — *Darst.* Durch Ausschütteln des wässerigen Auszuges der Früchte mit Aether und Aufnehmen des Rückstandes mit Alkohol, worin die Verbindung unlöslich ist. — Goldgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 221—222°. Löslich in Alkalien und Ammoniak mit goldgelber Farbe, in conc. Schwefelsäure mit meergrüner Fluorescenz, in HNO_3 mit braunrother Farbe. Reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen und giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel.

Triacetylderivat $C_{19}H_{16}O_8 = C_{13}H_7O_5(C_2H_3O)_3$. Nädelchen. Schmelzp.: 199° bis 200° (T., P.).

β-Rhamnocitrin $C_{13}H_{10}O_5$. *Darst.* Durch Hydrolyse des mit Aether ausgeschüttelten wässerigen Percolates der Früchte von Rhamnus cathartica (T., P., *Ar.* **238**, 471). — Krystalle. Schmelzp.: über 260°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Toluol und Chloroform, löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Aceton. Zeigt die Reactionen des Rhamnocitrins (s. o.). Reducirt viel stärker, als dieses, Fehling'sche Lösung und schon in der Kälte ammoniakalische $Ag.NO_3$-Lösung. Conc. Salpetersäure färbt es roth. Liefert mit alkoholischer Kalilauge Phloroglucin.

Diacetylderivat $C_{17}H_{14}O_7 = C_{13}H_8O_5(C_2H_3O)_2$. Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—191° (T., P.).

Rhamnolutin $C_{15}H_{10}O_6$. *V.* In den Früchten von Rhamnus cathartica (Tschirch, Polacco, *Ar.* **238**, 466). — *Darst.* Aus der alkoholischen Lauge, aus der das Rhamnocitrin (s. o.) auskrystallisirt ist; wird durch Toluol von dem ebenfalls darin enthaltenen Rhamnochrysin (s. o.) getrennt. — Aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in kleinen gelben Nadeln. Schmelzp.: über 260°. Löslich in conc. Schwefelsäure mit meergrüner Fluorescenz, in conc. Salpetersäure mit kirschrother Farbe. $FeCl_3$ färbt schwarzgrün. Reducirt Fehling'sche Lösung stark und giebt mit ammoniakalischer $AgNO_3$-Lösung einen Silberspiegel.

Tetracetylderivat $C_{23}H_{18}O_{10} = C_{15}H_6O_6(C_2H_3O)_4$. Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182—183° (T., P.).

31. *Rottlerin (*S. 671*). Giebt bei der Kalischmelze Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614), Essigsäure und Benzoësäure (A. G. Perkin, *Soc.* **75**, 829).

33. *Santalin $C_{15}H_{14}O_5$ (*S. 672*). Ueber Bildung einer in Wasser löslichen Sulfonsäure aus Sandelholzextract u. dgl.: vgl. Zander, D.R.P. 41184; *Frdl.* **I**, 570. — Kaliumsalz $K.C_{30}H_{27}O_{10}$. *B.* Durch Einwirkung von Kaliumacetat in alkoholischer Lösung (A. G. Perkin, *Soc.* **75**, 443). Kastanienbrauner Niederschlag.

33a. Skatocyanin. *V.* Im Koth von ausschliesslich mit Grünfutter ernährten Kühen (Schunck, *Ch. N.* **85**. 1). — Mikroskopische Kryställchen, blassbraun im durchfallenden Lichte, purpurblau im reflectirten Lichte. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol, löslich in Chloroform und in kochendem Eisessig. Die anfangs grüne Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Stehen blau. Unlöslich in wässeriger Kalilauge, löslich in alkoholischer Kalilauge mit gelber Farbe. Zeigt charakteristisches Absorptionsspectrum; in Chloroformlösung ist dasselbe fast identisch mit dem Absorptionsspectrum des Phyllocyanins (S. 484).

34a. Urasterin $C_{16}H_{18}O_2N_4$. *V.* In dem rothen Pigment der Haut von Uraster rubens (Griffiths, Warren, *Bl.* [3] **23**, 874). — Amorph.

34b. Vitexin $C_{21}H_{20}O_{10}$ [Glykosid des Apigenins? (vgl. S. 431)] (A. G. Perkin, *Soc.* **77**, 422). *V.* In dem Holz von Vitex littoralis (Puriri) (P., *Soc.* **73**, 1019). — Kanariengelbes,

krystallinisches Pulver. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Giebt bei der Alkalischmelze Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614), Essigsäure, p-Oxybenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 906), mit siedender wässeriger oder alkoholischer Kalilauge Phloroglucin und p-Oxyacetophenon (S. 105), beim Kochen mit Salpetersäure 3,5-Dinitro-p-Oxybenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 912), Pikrinsäure und die Nitroverbindung $C_{15}H_6O_5(NO_2)_4$ (s. u.). Das Product der Aethylirung giebt mit siedendem alkoholischen Kali p-Aethoxybenzaldehyd (S. 60), Aethyläther-p-oxybenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1526) und ein Phloroglucinderivat. Beim Erhitzen der Lösung in Schwefelsäure tritt Grünfärbung auf (P., *P. Ch. S.* Nr. 209).

Acetylvitexin $C_{35}H_{34}O_{17} = C_{21}H_{13}O_{10}(C_2H_3O)_7$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 251° bis 256° (P., *Soc.* **73**, 1022; **77**, 422).

Nitroverbindung $C_{15}H_6O_{13}N_4 = C_{15}H_6O_5(NO_2)_4$. [*Wahrscheinlich identisch mit Tetranitroapigenin* (Spl. zu Bd. III, S. 737). *B.* Aus Vitexin durch verdünnte Salpetersäure (A. G. Perkin, *Soc.* **73**, 1025). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 239—241°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. — Nitrobenzolverbindung $C_{15}H_6O_5(NO_2)_4 + C_6H_5.NO_2$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 238—240°.

Homovitexin. *V.* In dem Holze von Vitex littoralis (Puriri) (A. G. Perkin, *Soc.* **73**, 1028). — Primelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 245—246°. In Alkohol löslicher als Vitexin. Giebt bei der Kalischmelze Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614) und p-Oxybenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 906).

35. *Farbstoff der **Weintrauben** und des (Roth-)Weines (*S. 673—674*).

Farbstoff aus rothen Trauben $C_{19}H_{16}O_{10}$ oder $C_{18}H_{16}O_9$. *Darst.* Wird aus eingedampftem Rothwein oder dem Oenocyanin des Handels durch conc. Salzsäure gefällt (Sostegni, *G.* **27** II, 475—485). — Amorph, dunkelgefärbt. Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch völliges Trocknen in ein Anhydrid übergeführt

Ueber die Eigenschaften des Rothweinfarbstoffes vgl. auch: Rosenstiehl, *C. r.* **124**, 566.

b) *Künstlich dargestellte Farbstoffe (*S. 674—679*).

3. *Anilinschwarz (*S. 675—676*). Zur Bildung des Anilinschwarz vgl. auch: Vidal, *C.* **1902** I, 957.

Das mit Kaliumchlorat hergestellte Anilinschwarz enthält geringe Mengen chlorhaltiger, krystallisirbarer Nebenproducte, die vielleicht gechlorte Chinonanilide sind (Börnstein, *B.* **34**, 1284). — Durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ entsteht ziemlich reichlich Chinon (B.). Bei der Kalischmelze des Anilinschwarz entsteht p,p-Diphenylphenylendiamin (B.).

4. *Cyanamin $C_{26}H_{26}ON_4 = (CH_3)_2N.C_6H_3{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NH}}{>}C_{10}H_5.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (?) (*S. 676–677*). {*B.* .... (Witt, ...}; D.R.P. 61662; *Frdl.* **III**, 375).

6. *Gallocyanine (*S. 677*). Liefern beim Erhitzen mit Sulfiten, Bisulfiten oder schwefliger Säure in Gegenwart eines geeigneten Verdünnungsmittels und im geschlossenen Gefässe violett bis blau färbende Farbstoffe (Durand, Huguenin & Cie., D.R.P. 104625, 105736, 118394; *C.* **1899** II, 1007; **1900** I, 382; **1901** I, 603). Mit Benzolsulfochlorid entstehen in wässeriger, alkalischer Lösung oder Suspension neue Farbstoffe, welche Wolle rein blau anfärben; sie bilden mit Bisulfiten leicht lösliche Sulfonsäuren oder Leukosulfonsäuren (Chem. Fabr. Sandoz, D.R.P. 117587; *C.* **1901** I, 431).

Ueber weitere Farbstoffe der Gallocyaningruppe vgl. die Patentlitteratur in *Frdl.* **II**, 158, 169—173; **III**, 365—371; **IV**, 485—493, 495—500.

Ueber Gallocyaninsulfonsäuren vgl.: D., H. & Cie., D.R.P. 118393; *C.* **1901** I, 655.

Ueber Leukoderivate der Gallocyanine vgl. D., H. & Cie., D.R.P. 108550; *C.* **1900** I, 1183).

***Gallocyanin** $C_{15}H_{12}O_5N_2$ (*S. 677*). {*B.* .... (Nietzki, Otto, *B.* **21**, 1740;} Koechlin, D.R.P. 19580; *Frdl.* **I**, 269).

***Methylester des Gallocyanins, Prune** $C_{16}H_{14}O_5N_2$ (*S. 677*). {*B.* .... (N., O.;} vgl. Kern & Sandoz, D.R.P. 45786; *Frdl.* **II**, 168). — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht eine gelbe, bei 215—216° schmelzende Verbindung $C_{22}H_{22}O_8N_2$, aus welcher der Farbstoff nicht regenerirt werden kann; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Gegenwart von Zinkstaub entsteht Diacetylleukoprune (Spl. zu Bd. IV, S. 997) (M., K., *C.* **1902** I, 939). Beim Erwärmen mit Resorcin und Salzsäure entsteht Dimethylaminotrioxyphenoxazincarbonsäuremethylester-Oxyphenyläther (S. 494).

S. 677, Z. 6 v. u. muss der rechte Theil der Structurformel lauten: ......$>C_6(OH)_2$ $(SO_3Na).CO.NH.C_6H_5$.

Farbstoff $C_{23}H_{21}O_5N_3$ =

B. Aus Gallussäure-p-Phenetid (Spl. Bd. II, S. 1111) und salzsaurem Nitrosodimethylanilin in heissem Alkohol (GNEHM, GANSSER, *J. pr.* [2] **63**, 90). — Grüne, kupferglänzende Nädelchen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Conc. Schwefelsäure löst mit tiefblauer, Salzsäure mit fuchsinrother, Alkalien mit rothvioletter Farbe. Wird durch Bisulfit verändert. Färbt graustichig blau. Giebt mit Anilin bei 100° ein Anilid $C_{29}H_{26}O_4N_4$ (s. u).

$(CH_3)_2N$ · [Strukturformel: O, OH, :O, N, $CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$]

Anilid $C_{29}H_{26}O_4N_4$ =

B. Aus dem Farbstoff $C_{23}H_{21}O_5N_3$ (s. o.) durch Anilin bei 100° (GN., GA., *J. pr.* [2] **63**, 91). — Moosgrüne Krystalle. Sehr wenig löslich in Alkohol und verdünnter Salzsäure. In conc. Schwefelsäure roth löslich.

$(CH_3)_2N$ · [Strukturformel: O, $NH.C_6H_5$, :O, N, $CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$]

Bromgallaminblau $C_{15}H_{12}O_4N_3Br$. *B.* Aus Dibromgallamid und salzsaurem Nitrosodimethylanilin in heissem Alkohol (GNEHM, GANSSER, *J. pr.* [2] **63**, 92). — Kryställchen. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. In Säuren fuchsinroth löslich.

Gallocyaninfarbstoffe und Resorcin.

Dimethylaminodioxyphenoxazon-Oxyphenyläther $C_{20}H_{16}O_5N_2$ = $(CH_3)_2N.C_6H_3{<}^{N}_{O}{\gg}C_6H(OH).O.C_6H_4.OH$ (└─O). *B.* Analog dem in der Aminogruppe äthylirten Farbstoffe (s. u.) (MÖHLAU, KLIMMER, *C.* **1902** I, 939). — Blauschwarze Krystalle aus Alkohol. Fast unlöslich in Pyridin, Benzol und Aether. In Natronlauge mit violetter Farbe löslich.

Dimethylaminotrioxyphenoxazincarbonsäuremethylester-Oxyphenyläther $C_{22}H_{20}O_7N_2$ =

B. Beim Erhitzen von Prune (S. 493) mit Resorcin und Salzsäure auf dem Wasserbade (M., KL., *C.* **1902** I, 939). — Gelbe Flocken. Oxydirt sich leicht zu Dimethylaminodioxyphenoxazoncarbonsäuremethylester-Oxyphenyläther (s. u.). — $C_{22}H_{21}O_7N_2Cl$. Gelbgrüne Nadeln. In Wasser mit gelber Farbe löslich.

$(CH_3)_2N$ · [Strukturformel: NH, $CO_2.CH_3$, $\cdot O.C_6H_4.OH$, ·OH, O, OH]

Tetraacetylderivat $C_{30}H_{28}O_{11}N_2 = C_{22}H_{16}O_7N_2(C_2H_3O)_4$. *B.* Man kocht Dimethylaminodioxyphenoxazoncarbonsäuremethylester-Oxyphenyläther (s. u.) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, bis die Flüssigkeit gelb geworden ist (M., KL., *C.* **1902** I, 939). — Nadeln aus Essigsäureanhydrid. Schmelzp.: 275°. Ziemlich löslich in Alkohol und Benzol.

Dimethylaminodioxyphenoxazoncarbonsäuremethylester-Oxyphenyläther $C_{22}H_{18}O_7N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_3{<}^{N}_{O}{\gg}C_6(CO_2.CH_3)(O.C_6H_4.OH)(OH)$ (└─O). *B.* Durch Oxydation des Dimethylaminotrioxyphenoxazincarbonsäuremethylester-Oxyphenyläthers (s. o.) in alkalischer Lösung an der Luft (M., KL., *C.* **1902** I, 939). — Schwarzblaue Flocken. Unlöslich in organischen Mitteln, löslich in Alkalien. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Tetraacetylderivat der Leukoverbindung (s. o.).

Diäthylaminotrioxyphenoxazin-Oxyphenyläther, „Phenocyanin V. S." $C_{22}H_{22}O_5N_2$ =

B. Beim Erhitzen von Gallocyanin (aus Nitrosodiäthylanilin) und Resorcin mit Salzsäure auf dem Wasserbade (MÖHLAU, KLIMMER, *C.* **1902** I, 939). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 240—241°. In Wasser und in absolutem Alkohol leichter löslich als in verdünntem Alkohol. Die alkalische Lösung bläut sich an der Luft unter Bildung von Diäthylaminodioxyphenoxazon-Oxyphenyläther (s. u.).

$(C_2H_5)_2N$ · [Strukturformel: NH, $O.C_6H_4.OH$, ·OH, O, OH]

Diäthylaminodioxyphenoxazon-Oxyphenyläther $C_{22}H_{20}O_5N_2$ = $(C_2H_5)_2N.C_6H_3{<}^{N}_{O}{\gg}C_6H(OH).O.C_6H_4.OH$ (└ O). *B.* Durch Oxydation von Phenocyanin V. S. (s. o.) in alkalischer Lösung an der Luft (M., KL., *C.* **1902** I, 939). — Schwarzblaue, messing-

glänzende Nadeln aus Alkohol. Ziemlich löslich in Pyridin, leicht in Alkohol, schwer in Eisessig, Benzol und Aether.

Diacetylderivat $C_{26}H_{24}O_7N_2 = C_{22}H_{18}O_5N_2(C_2H_3O)_2$. Braunrothe Nadeln. Schmelzpunkt: 250—251°. Schwer löslich in Alkohol, leichter mit gelber Farbe und rother Fluorescenz in Benzol und Aether (M., Kl.).

10a. Schwefelfarbstoffe. Seit Mitte der neunziger Jahre haben für die Färberei schwefelhaltige Farbstoffe eine grosse Wichtigkeit erlangt, welche aus den verschiedensten organischen Substanzen — namentlich Derivaten des Diphenylamins — durch Erhitzen mit Schwefel + Schwefelnatrium (bezw. Natronlauge) oder auch durch Erhitzen mit Thiosulfatlösungen bezw. durch Einwirkung anderer Schwefelungsmittel erhalten und daher unter der Bezeichnung „Schwefelfarbstoffe" zusammengefasst werden. Diese Farbstoffe — z. B. Vidalschwarz, Immedialschwarz, Katigengelb u. s. w. — sind alkalilöslich und färben ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade licht- und waschecht an. Ihre Zusammensetzung und Constitution ist noch unbekannt. Uebersicht und Patentlitteratur vgl. bei *Frdl.* **V**, 416—470; **VI**, 611—834.

Hinweise auf die Benutzung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen finden sich vielfach in denjenigen Artikeln dieser Ergänzungsbände, welche die betreffenden Ausgangsmaterialien behandeln.

XVI. *Gerbstoffe (*S. 679—689*).

Definition und Klassification der Gerbstoffe („Tannoïde"): Kunz-Krause, *P. C. H.* **39**, 53, 401, 421, 441.

Jodzahlen von Gerbsäuren und Gerbextracten: Böttinger, *Ch. Z.* **21**, 460.

Condensationsproducte aus Gerbsäuren mit *Formaldehyd*: Merck, D.R.P. 88841; *Frdl.* **IV**, 1233.

S. 682, Z. 3 v. o. die Formel muss lauten: „$C_{26}H_{28}(C_2H_3O)_4O_{14}$".

12. *Gambir (*S. 682*).

***Katechin a** (*S. 682, Z. 12 v. u.*) $C_{15}H_{14}O_6.3H_2O$ (oder $C_{14}H_{14}O_6.3H_2O$?). V. In Acacia-Katechu (Perkin, Yoshitake, *P. Ch. S.* Nr. 253). — Nadeln. — *Vgl. auch die Artikel „Katechin" und „Derivate" im Hptw. Bd. III, S. 685—687 und Spl. Bd. III, S. 496—497.* — Pentabenzoylderivat. Nadeln. Schmelzp.: 181—183°.

Bisbenzolazoderivat des Katechins a $C_{27}H_{22}O_6N_4 = C_{15}H_{12}O_6(N_2.C_6H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 198—200°. Bei der Kalischmelze entsteht Phloroglucin, Protokatechusäure und Essigsäure (P., Y., *P. Ch. S.* Nr. 253).

Triacetylderivat $C_{33}H_{28}O_9N_4 = C_{15}H_9O_6(N_2.C_6H_5)_2(C_2H_3O)_3$. Orangerothe Blätter. Schmelzp.: 227—229° (P., Y.).

***Katechin b** (*S. 682, Z. 10 v. u.*) $C_{15}H_{14}O_6.4H_2O$. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Phloroglucin, Protokatechusäure und Essigsäure(?) (Perkin, Yoshitake, *P. Ch. S.* Nr. 253).

Tetrabenzoylderivat $C_{43}H_{30}O_{10} = C_{15}H_{10}O_6(CO.C_6H_5)_4$. Prismatische Nadeln. Schmelzpunkt: 171—172° (P., Y.).

Pentabenzoylderivat $C_{50}H_{34}O_{11} = C_{15}H_9O_6(CO.C_6H_5)_5$. Nadeln. Schmelzp.: 151° bis 153° (P., Y.).

Bisbenzolazoderivat $C_{27}H_{22}O_6N_4 = C_{15}H_{12}O_6(N{:}N.C_6H_5)_2$. Lachsrothe Nadeln. Schmelzp.: 193—195° (P., Y., *P. Ch. S.* Nr. 253).

Triacetylderivat des Bisbenzolazoderivats $C_{33}H_{28}O_9N_4 = C_{15}H_9O_6(N_2.C_6H_5)_2(C_2H_3O)_3$. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 253—255° (P., Y.).

***Katechin c** $C_{15}H_{14}O_6$. (*Anscheinend verschieden von Gautier's c-Katechin, S. 682, Z. 8 v. u.*). Prismen. Schmelzp.: 235—237°. Bei der Kalischmelze entsteht Phloroglucin und Protokatechusäure (Perkin, Yoshitake, *P. Ch. S.* Nr. 253).

S. 682, Z. 8 v. u. statt: „$C_{40}H_{28}O_{16}$" lies: „$C_{40}H_{38}O_{16}$".

Bisbenzolazoderivat des Katechins c (von P., Y.) $C_{27}H_{22}O_6N_4 = C_{15}H_{12}O_6(N_2.C_6H_5)_2$. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 215—217°. — Das Acetylderivat schmilzt bei 250° bis 253° (P., Y., *P. Ch. S.* Nr. 253).

Gambirfluorescin. Findet sich im Gambir nicht frei, sondern als Doppelverbindung. In seinen Lösungsmitteln (Aether, Alkohol, Petroleumäther) zeigt der Körper intensiv

grüne Fluorescenz. Er ist N-frei und geht beim Eindampfen seiner Lösungen in Gambirkatechuroth (s. u.) über (DIETERICH, *C.* **1897** II, 50).

Gambirkatechuroth. Oxydationsproduct des Gambirfluorescins (S. 499). Rothbraunes, harziges Pulver. Schmelzp.: 130—131°. Schwefelsäure löst mit blutrother Farbe (D., *C.* **1897** II, 50).

13. *Gelbholz (*S. 682—684*).

2) ***Morin** $C_{15}H_{10}O_7$ (*S. 683*). Zur Constitution vgl.: HERZIG, *M.* **18**, 700. *B.* Aus Tetrabrommorin-Aethyläther (s. u.) durch HJ (H.). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 285°. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit rein gelber Farbe. Wird durch alkoholische Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure nicht ätherificirt (H., *M.* **18**, 700). — Salze (PERKIN, *Soc.* **75**, 437; P., WOOD, *P. Ch. S.* Nr. 190). — Ammoniumsalz. Nadeln. — $Na.C_{15}H_9O_7$. Orangefarbene Nadeln. — $K.C_{15}H_9O_7$. Orangefarbene Nadeln. — $Mg(C_{15}H_9O_7)_2$. Nadeln. — $Ba(C_{15}H_9O_7)_2$. Orangefarbene Krystalle.

Tetracetylmorin $C_{23}H_{18}O_{11} = C_{15}H_6O_7(C_2H_3O)_4$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Monokaliummorin (s. o.) bei gewöhnlicher Temperatur (P., *Soc.* **75**, 448). — Farblose, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 142—145°. Schwer löslich in Alkohol.

***Tetrabrommorin** $C_{15}H_6O_7Br_4 = C_{15}HBr_4O_2(OH)_5$ (*S. 683—684*). Schmelzp.: 258°. In conc. Schwefelsäure mit rein gelber Farbe löslich. Wird durch alkoholische Salzsäure nicht äthylirt (HERZIG, *M.* **18**, 707). — $K.C_{15}H_5O_7Br_4$. Aus Tetrabrommorin in alkoholischer Lösung mittels Kaliumacetats. Gelbe Nadeln (PERKIN, *Soc.* **75**, 437). — $K_2.C_{15}H_4O_7Br_4$. Entsteht bei Ueberschuss von Acetat. Orangenfarbener, gelatinöser Niederschlag (P.).

S. 683, Z. 5 v. u. statt: „.... **methyläther**" *lies:* „.... **äthyläther**".

***Aethyläther** $C_{17}H_{10}O_7Br_4 + 4H_2O = C_{15}H_5O_6Br_4(O.C_2H_5) + 4H_2O$ (*S. 683, Z. 5 v. u.*). Verliert im Vacuum oder bei 100° $2H_2O$. Löst sich in conc. Schwefelsäure schwarzbraun, beim Erwärmen grünblau. Wird durch HJ in Morin verwandelt (H., *M.* **18**, 706).

Tetracetylderivat des Aethyläthers $C_{25}H_{18}O_{11}Br_4 + 2H_2O = C_{15}H_5O_2Br_4(O.C_2H_3O)_4.O.C_2H_5 + 2H_2O$. *B.* Aus dem Aethyläther (s. o.) und Essigsäureanhydrid (H., *M.* **18**, 709). — Schmelzp.: 116—120°.

13a. Krystallisirtes Hamamelitannin,

$C_{14}H_9O_4(OH)_5 + 5H_2O$ aus verdünnter wässeriger Lösung, bezw. $C_{14}H_{14}O_9 + 2^1/_2H_2O$ aus conc. wässeriger Lösung. Zusammensetzung der bei 100—120° getrockneten Verbindung: $C_{14}H_{14}O_9 + {}^1/_2H_2O$. — Gerbstoff der Rinde von Hamamelis virginica. — *Darst.* Die mit Petroleumäther entfettete Rinde wird mit Aether-Alkohol (5 + 1) extrahirt, das hieraus erhaltene Extract in wenig Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Der Rückstand der abgedunsteten Aetherlösung wird dann unter Zusatz von Thonerde und Thierkohle häufig aus heissem Wasser umkrystallisirt (GRÜTTNER, *Ar.* **236**, 304). — Feine, weisse Nadeln. Schmelzp.: 115—117°; die bei 100° getrocknete Substanz schmilzt bei 203° (unter Gasentwickelung). $[\alpha]_D$: + 35,43°. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Gallussäure, aber kein Zucker. Bildet keine krystallinischen Salze. Verhalten im Thierkörper: STRAUB, *A. Pth.* **42**, 1.

Benzoylhamamelitannin $C_{49}H_{34}O_{14} = C_{14}H_9(C_6H_5.CO)_5O_9$. Gelbliches Pulver. Schmelzp.: ca. 125—132° (G., *Ar.* **236**, 303).

16 *Katechu (*S. 685—687*).

***Katechin** (*S. 685—686*) $C_{15}H_{14}O_6 = C_{15}H_9O(OH)_5$ (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **35**, 1867). *V.* In der Guananopasta (aus Paulliniasamen) (KIRMSSE, *Ar.* **236**, 122). — Die Krystalle aus Wasser haben die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_6 + 4H_2O$. Katechin färbt sich mit roher, salpetrige Säure enthaltender, conc. Schwefelsäure roth (v. K., T., *B.* **35**, 1867). — *Vgl. auch die Artikel „Katechin a" im Hptw. Bd. III, S. 682 u. Spl. Bd. III, S. 495.*

Katechintetramethyläther $C_{19}H_{22}O_6 = C_{15}H_9O(OH)(O.CH_3)_4$. *B.* Durch Einwirkung von Dimethylsulfat und Kalilauge auf in Alkohol gelöstes Katechin (s. o.) (v. K., T., *B.* **35**, 1868). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 142—143°. Die gelbliche, später grüne Lösung in reiner conc. Schwefelsäure fluorescirt grünlich; mit roher, salpetrige Säure enthaltender, conc. Schwefelsäure entsteht eine intensiv rothviolette Färbung. Durch Oxydation mit CrO_3 entsteht Trimethylkatechon (S. 497).

***Pentaacetylkatechin** $C_{25}H_{24}O_{11} = C_{15}H_9O(O.CO.CH_3)_5$ (*identisch mit der von Liebermann als *Diacetylderivat angesehenen Verbindung, S. 686, Z. 6 v. o.*). *B.* Durch Kochen von Katechin (s. o.) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (v. K., T., *B.* **35**, 1868). — Derbe Säulen aus Alkohol.

Acetylkatechintetramethyläther $C_{21}H_{24}O_7 = C_{15}H_{19}O(O.CO.CH_3)(O.CH_3)_4$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 92—93° (v. K., T., *B.* **35**, 1869).

S. 686, Z. 17 v. o. statt: „**Katechusretin**" *lies:* „**Katechuretin**".

Trimethylkatechon $C_{18}H_{18}O_7$. *B.* Durch Oxydation von Katechintetramethyläther (S. 496) mit kalter Chromsäurelösung (v. Kostanecki, Tambor, *B.* **35**, 1869). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig oder viel Alkohol). Schmelzp.: 210° (unter Gasentwickelung). Lösung in conc. Schwefelsäure violett, dann schmutzigroth.

17. *Kino (*S. 687—688*).

Aromadendrin (Aromadendrinsäure) $C_{29}H_{26}O_{12} + 3H_2O$. *V.* In den Kinos von Eucalyptus hemiphloia und Eucalyptus Angophora lanceolata. Bildet den Bestandtheil, welcher allein oder mit dem Eudesmin (s. u.) die Trübung beim Erkalten der wässerigen Lösung verursacht. — Nädelchen. Schmelzp.: 216° (unter Bräunung). Giebt mit H_2SO_4 braune, mit HNO_3 carmoisinrothe Färbung. Verhält sich in mancher Beziehung (gegen Leim und Salze edler Metalle) wie Katechin (Hptw. Bd. III, S. 685—686), unterscheidet sich davon dadurch, dass es nicht mit Glycerin bei 230° in Brenzkatechin übergeht. Beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt geht es in „Kinogelb“ über (Maiden, Smith, *C.* **1897** I, 170, 611).

Eudesmin $C_{26}H_{30}O_8$. *V.* In den Kinos von Eucalyptus hemiphloia und Eucalyptus Angophora lanceolata. Bildet den Bestandtheil, welcher zusammen mit dem Aromadendrin (s. o.) die Trübung beim Erkalten der wässerigen Lösung hervorruft. — Rhomben. Schmelzpunkt: 99°. Geruchlos, von schwach süssem Geschmack. Conc. Schwefelsäure löst mit brauner Farbe, die in purpurroth übergeht, conc. Salpetersäure mit gelber Farbe (M., S., *C.* **1897** I, 611).

18a. Kolatannin $C_{16}H_{20}O_8$.

V. Frei und an Kaffeïn gebunden in der Kolanuss (Knox, Prescott, *Am. Soc.* **20**, 34). — Milchfarbenes Pulver. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigäther, schwer in Aether, unlöslich in Chloroform und Petroleumäther. Giebt mit Ferriacetat Grünfärbung und ist überhaupt dem Eichentannin in seinen Reactionen ähnlich, dem Galläpfeltannin weniger. Bei der Hydrolyse durch Säuren konnte Zucker nicht nachgewiesen werden. Beim Schmelzen mit Kali tritt Protokatechusäure und Phloroglucin auf.

Kolatanninanhydrid I $(C_{16}H_{19}O_7)_2O$. *B.* Man erhitzt das Kolatannin auf 107—110° (K., P., *Am. Soc.* **20**, 59). — Gelbroth. Löslich in Wasser, Alkohol und verdünntem Alkali.

Kolatanninanhydrid III $(C_{16}H_{17}O_6)_2O$. *B.* Man erhitzt das Tannin auf 135—140° (K., P., *Am. Soc.* **20**, 60). — Rothbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, löslich in Alkohol und Alkali.

Kolatanninanhydrid IV $C_{16}H_{16}O_6$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen des Tannins auf 155—160° (K., P., *Am. Soc.* **20**, 61).

Pentacetylkolatannin $C_{26}H_{30}O_{13} = C_{16}H_{15}(C_2H_3O)_5O_8$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen des Tannins mit Acetylchlorid und Eingiessen in Eiswasser (K., P., *Am. Soc.* **20**, 48). — Weisses Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Chloroform, Alkohol und Eisessig.

Tribromkolatannin $C_{16}H_{17}O_8Br_3$. *B.* Aus der wässerigen Tanninlösung mit überschüssigem Bromwasser (Knox, Prescott, *Am. Soc.* **20**, 50). — Hellbrauner, voluminöser Niederschlag, der beim Trocknen rothbraun wird. Unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aceton.

Tribromkolatanninanhydrid I $(C_{16}H_{16}O_7Br_3)_2O$. *B.* Durch Bromirung des Anhydrids in wässeriger Lösung (K., P., *Am. Soc.* **20**, 59).

Pentacetyltribromkolatannin $C_{26}H_{27}O_{13}Br_3 = C_{16}H_{12}Br_3(C_2H_3O)_5O_8$. *B.* Durch Kochen des Tribromkolatannins (s. o.) mit Acetylchlorid oder durch Zusatz von Brom zur Chloroformlösung des Pentacetylkolatannins (s. o.) (K., P., *Am. Soc.* **20**, 51). — Goldgelbes Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform.

Tetrabromkolatannin $C_{16}H_{16}O_8Br_4$. *B.* Man setzt überschüssiges Brom zu einer alkoholischen Lösung des Tannins und giesst in die 15-fache Menge Wasser (K., P., *Am. Soc.* **20**, 54). — Dunkelgelbes Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, löslich in Alkohol und Aceton.

Tetrabromkolatanninanhydrid I $(C_{16}H_{15}O_7Br_4)_2O$. *B.* Vgl.: K., P., *Am. Soc.* **20**, 59).

Tetrabromkolatanninanhydrid III $(C_{16}H_{13}O_6Br_4)_2O$. Vgl.: K., P., *Am. Soc.* **20**, 61.

Tetrabromkolatanninanhydrid IV $C_{16}H_{12}O_6Br_4$. Vgl.: K., P., *Am. Soc.* **20**, 61.

Pentacetyltetrabromkolatannin $C_{26}H_{26}O_{13}Br_4 = C_{16}H_{11}Br_4(C_2H_3O)_5O_8$. Vgl.: K., P., *Am. Soc.* **20**, 54).

Pentabromkolatannin $C_{16}H_{15}O_8Br_5$, **Hexabromkolatannin**, sowie ihre Acetylderivate und Anhydride s.: K., P., *Am. Soc.* **20**, 55—57, 60—62.

22a. Sequoiagerbstoff $C_{21}H_{20}O_{10}$. *V.* In den Zapfen von Sequoia gigantea Porr. (Californien) (Heyl, *P. C. H.* **42**, 379). — *Darst.* Die bluthrothe Lösung des rohen Gerbstoffes in absolutem Alkohol wird in absoluten Aether eingetröpfelt und der mit wasserfreiem Aether gewaschene Niederschlag rasch getrocknet. — Röthlichbraunes Pulver. Löslich in Wasser, Alkalien, Ammoniak und kohlensauren Alkalien, unlöslich in Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol. Giebt mit Metallsalzen Niederschläge (Kupfer, Blei u. s. w.). Beim Erhitzen auf 200° entsteht Pyrogallol. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird hauptsächlich ein Phlobaphen, Gallussäure und Zucker gebildet. — $Mg.C_{21}H_{18}O_{10}$. — $Ca.C_{21}H_{18}O_{10}$.

Hexaacetylderivat $C_{33}H_{32}O_{16} = C_{21}H_{14}O_{10}(C_2H_3O)_6$. Bräunlichweisses Pulver. Löslich in Eisessig, Chloroform und Essigäther, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Petroleumäther (H., *P. C. H.* **42**, 384).

Hexabenzoylderivat $C_{63}H_{44}O_{16} = C_{21}H_{14}O_{10}(CO.C_6H_5)_6$. Fleischfarbenes Pulver. Leicht löslich in warmem Eisessig, Chloroform und Aceton, sehr wenig in Wasser, Alkohol, CS_2 und Benzol (H., *P. C. H.* **42**, 385).

Formaldehydverbindung des Sequoiagerbstoffes $C_{43}H_{40}O_{20} = (C_{21}H_{19}O_{10})_2CH_2$. Bräunlichrothes Pulver. Unlöslich in fast allen Lösungsmitteln (H., *P. C. H.* **42**, 390).

Bromderivat des Sequoiagerbstoffes $C_{21}H_{15}O_{10}Br_5$. Braunrothes Pulver. Löslich in Alkohol, Eisessig und Alkalien, unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und CS_2, sehr wenig löslich in Wasser (Heyl, *P. C. H.* **42**, 383).

23. *Sumach (*S. 688*). Verfälschungen, Analyse: Spica, *G.* **27** I, 349.

*Furanreihe (*S. 689—737*).

In Bezug auf die *Benennung der vom Furan sich ableitenden Radicale* herrscht in der Litteratur Ungleichförmigkeit, die leicht zu Verwechselungen führen kann; so wird z. B. die Bezeichnung „Furfuryl" bald für das Radical $C_4H_3O—$, bald für $C_4H_3O.CH_2—$ benutzt. Im Folgenden sind allgemein die hierunter erläuterten Bezeichnungen angewendet:

$\begin{matrix}CH-CH\\ \ddot{C}H.O.\ddot{C}-\end{matrix}$: α-Furyl; $\begin{matrix}CH-C-\\ \ddot{C}H.O.\ddot{C}H\end{matrix}$: β-Furyl; $\begin{matrix}CH-CH\\ \ddot{C}H.O.\ddot{C}.CH_2-\end{matrix}$: Furomethyl;

$\begin{matrix}CH-CH\\ \ddot{C}H.O.\ddot{C}.CH<\end{matrix}$: Furfural; $\begin{matrix}CH-CH\\ \ddot{C}H.O.\ddot{C}.CO-\end{matrix}$: Furfuroyl.

Zur Benennung mehrkerniger Furankörper s.: Störmer, *A.* **312**, 258.

XVII. *Einkernige Furankörper (*S. 690—730*).

A. *Stammkerne (*S. 690—696*).

Methylhomologe des Furans finden sich im Holzöl (vgl. Fraps, *Am.* **25**, 41).

Vor I. Tetrahydrofuran $C_4H_8O = \begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \dot{C}H_2.CH_2\end{matrix}\!>\!O$ *s. Tetramethylenoxyd, Spl. Bd. I, S. 115.*

Dibromderivat *s. Hptw. Bd. III, S. 690, Z. 16 v. u.*

Hexabromderivate *s. Hptw. Bd. III, S. 691, Z. 4—17 v. o. und Spl. Bd. III, S. 499.*

Vor I. Dihydrofuran C_4H_6O *s. Hptw. Bd. III, S. 690, Z. 26 v. u.*

Dibromderivat *s. Hptw. Bd. III, S. 691, Z. 23 v. u.*

I. *Furan, Furfuran $C_4H_4O = \begin{matrix}{}^{(3)}CH:CH^{(2)}\\ | \\ {}^{(4)}CH:CH^{(5)}\end{matrix}\!>\!O^{(1)}$ (*S. 690—692*). Zur Constitution vgl. auch: Kanonnikow, *Ж.* **33**, 100; *C.* **1901** I, 1190. — *B.* Bei der Destillation von bernsteinsaurem Calcium (Spl. Bd. I, S. 283) (Metzner, Vorländer, *B.* **31**, 1886). Durch Erhitzen von Succindialdehyd mit Wasser auf 180° (Harries, *B.* **34**, 1496). — *Darst.* Brenzschleimsäure (S. 503) wird im Rohre auf 260—275° erhitzt. Bei der Darstellung durch Erhitzen von brenzschleimsaurem Baryum entstehen ausser Furan noch ein Kohlenwasser-

stoff C_3H_4 und CO (FREUNDLER, *C. r.* **124**, 1157). — Bei der Nitrirung mittels rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel entsteht zunächst ein Monoacetin des Nitrosuccinaldehyds, welches dann durch Einwirkung von Pyridin in Nitrofuran (s. u.) umgewandelt wird (MARQUIS, *C. r.* **134**, 776).

***Dibromfuran** $C_4H_2OBr_2$ (*S. 690—691*). a) *α-(2,5)-Dibromderivat $\begin{matrix} CH:CBr \\ \cdot \\ CH:CBr \end{matrix}\!\!>\!O$ (*S. 690—691*). **α*-**Tetrabromid** $C_4H_2OBr_6$ (*S. 691*). *B.* Durch Einwirkung von Brom auf die wässerige, mit überschüssigem K_2CO_3 versetzte Lösung von dehydroschleimsaurem Kalium (S. 512) (PHELPS, HALE, *Am.* **25**, 456).

***Tetrabromfuran** $C_4OBr_4 = \begin{matrix} CBr:CBr \\ \cdot \\ CBr:CBr \end{matrix}\!\!>\!O$ (*S. 691*). Wird in Luft oder besser in reinem, trockenem Sauerstoff unter der Einwirkung von directem Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur zu der bei 58—59° schmelzenden Verbindung $C_4O_2Br_4$ (Spl. Bd. I, S. 254, Z. 13 v. o.) oxydirt; als Nebenproduct tritt unter Bromentwickelung Dibrommaleïnsäureanhydrid (Hptw. Bd. I, S. 705) auf (TORREY, *Am.* **19**, 668).

2,5-Dijodfuran $C_4H_2OJ_2 = \begin{matrix} CH:CJ \\ \cdot \\ CH:CJ \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Aus dehydroschleimsaurem Kalium (S. 512) und Jod beim Erhitzen in wässeriger Lösung auf 120° (HILL, PH., HA., *Am.* **25**, 457). — Platten (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 47°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Liefert mit Brom Dibromfurantetrabromid (s. o.) unter Jodabscheidung.

3-Nitrofuran $C_4H_3O_3N = \begin{matrix} NO_2.C{=}CH \\ \cdot \\ CH:CH \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Aus dem Monacetin des Nitrosuccinaldehyds, welches beim Nitriren von Furfuran in Essigsäureanhydrid zunächst entsteht, durch Einwirkung von Pyridin (MARQUIS, *C. r.* **132**, 140; **134**, 777). — Gelblichweisse Krystalle (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 28°. Riecht ähnlich wie Nitrotoluol. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkalien mit rother Farbe.

2,5-Dinitrofuran $C_4H_2O_5N_2 = \begin{matrix} HC:C.NO_2 \\ | \\ HC:C.NO_2 \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Aus *δ*-Nitrobrenzschleimsäure (S. 505) oder Nitrofuransulfonsäure (s. u.) durch HNO_3 (HILL, WHITE, *Am.* **27**, 198). — Nadeln aus Wasser, Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 101°. Sublimirt leicht bei niedriger Temperatur. Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Mit Dampf langsam flüchtig. Erleidet durch Barytwasser complicirte Zersetzung unter Bildung von maleïnsaurem Baryum (Spl. Bd. I, S. 323), Baryumnitrit, Baryumcarbonat und NH_3.

S. 691, Z. 6 v. u. statt: „**3,5-**“ *lies:* „**3,4-**“.

Aminofuran *s. Spl. zu Bd. IV, S. 68.*

S. 692, Z. 1 v. o. statt: „**3,5-**“ *lies:* „**2,5-**“.

2-Nitrofuransulfonsäure(5) $C_4H_3O_6NS = \begin{matrix} HC:C.NO_2 \\ | \\ HC:C.SO_3H \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Aus *δ*-Sulfobrenzschleimsäure (S. 505) durch Einwirkung von conc. Salpetersäure (HILL, WHITE, *Am.* **27**, 196). — $K.C_4H_2O_6NS$. Rechtwinklige Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Liefert, mit conc. Salpetersäure länger behandelt, Dinitrofuran (s. o.). Wird beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im Einschlussrohre auf 100° unter Bildung von Brombernsteinsäure völlig zersetzt.

1a. 2-Methyltetrahydrofuran $C_5H_{10}O = \begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ \cdot \\ CH_2 \quad\quad CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$ *s. γ-Pentylenoxyd, Hptw. Bd. I, S. 309.*

1b. 2-Methyl-4,5-Dihydrofuran $C_5H_8O = \begin{matrix} CH:C(CH_3) \\ \cdot \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$ *s. Methyldehydropenton, Hptw. Bd. I, S. 311.*

2. *2-(α-)Methylfuran, Sylvan $C_5H_6O = \begin{matrix} CH:C(CH_3) \\ \cdot \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!O$ (*S. 692*). *Darst.* Aus den von 60—70° siedenden Antheilen des Buchenholztheeröles (vgl. HARRIES, *B.* **31**, 38). — Leichtbewegliche farblose Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Kp_{759}: 65° (Faden i. D.). D^{18}_{18}: 0,827. Nimmt innerhalb 24 Stunden eine hellgelbe Farbe an, welche auf Zusatz ganz geringer Menge Salzsäure wieder verschwindet. Färbt einen mit conc. Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn smaragdgrün. Wird von conc. Natronlauge oder Salz-

säure verharzt. Liefert beim Erhitzen mit wässeriger Salzsäure auf 120° Lävulinaldehyd, beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure das Acetal desselben.

Methylaminomethylfuran $C_6H_9ON = \begin{matrix} CH—CH \\ \because \quad \because \\ CH.O.C.CH_2.NH.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Reduction von Furfural-Methylamin (S. 518) mit Natrium und Alkohol (SCHWABBAUER, *B.* **35**, 411). — Oel. Kp_{21}: 65—67°. Riecht ähnlich wie Heringslake. — $C_6H_9ON.HCl$. Blätter. Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. — $C_6H_9ON.HBr$. Nädelchen aus Alkohol + HBr. Blättchen aus wenig Alkohol + Aether. Schmelzpunkt: 131°. — Pikrat $C_6H_9ON.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 144°. Löslich in Wasser.

Aethylaminomethylfuran $C_7H_{11}ON = C_2H_5.NH.CH_2.C_4H_3O$. *B.* Durch Reduction von Furfural-Aethylamin (S. 518) mit Natrium und Alkohol (SCH., *B.* **35**, 412). — Oel. Kp_{21}: 49—50°. — $C_7H_{11}ON.HCl$. Täfelchen. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether. — $C_7H_{11}ON.HBr$. Nädelchen. Schmelzp.: 113°. — Pikrat $C_7H_{11}ON.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 111°.

2a. 2,5-Dimethyltetrahydrofuran $C_6H_{12}O = \begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ \vdots \\ CH_2.CH(CH_3) \end{matrix}\!>\!O$ *s. Hptw. Bd. I, S. 310, Z. 4 v. o.*

3. *Verbindungen C_6H_8O (*S. 692*).

1) **2,5-Dimethylfuran* $\begin{matrix} CH:C(CH_3) \\ \vdots \\ CH:C(CH_3) \end{matrix}\!>\!O$ (*S. 692*). *B.* Bei der trockenen Destillation von Kleie mit Kalk (LAYCORK, *Chem. N.* **78**, 224).

S. 693, Z. 3 v. o. statt: „$C_{12}H_4Br_2O$“ lies: „$C_{12}H_4Br_2O_2$“.

5a. Tetramethyltetrahydrofurane $C_8H_{16}O$ *s. Tetramethyltetramethylenoxyde, Spl. Bd. I, S. 115—116.*

6a. Dimethyldiäthyltetrahydrofuran $C_{10}H_{20}O$ *s. Anhydrid des 3,6-Dimethyloktandiols(3,6), Spl. Bd. I, S. 116.*

8a 2-Methyl-5-Phenyltetrahydrofuran $C_{11}H_{14}O = \begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ \cdot \qquad \cdot \\ C_6H_5.CH.O.CH.CH_3 \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 272.*

9. *Verbindungen $C_{11}H_{10}O$ (*S. 694*).

1) ****Phenylfuromethan, 2-Benzylfuran*** $C_4H_3O.CH_2.C_6H_5$ (*S. 694*). α-Aminobenzylfuran, Furylphenylmethyl-Amin $C_{11}H_{11}ON = C_4H_3O.CH(NH_2).C_6H_5$. *B.* Durch Reduction des α-Benzoylfuran-Oxims (S. 521) mittels Natriums in alkoholischer Lösung (MARQUIS, *C. r.* **129**, 112). — Flüssig. Kp_{43-44}: 167—168°. Kp_{17}: 144—145°. D^{19}: 1,0198 (M., *Bl.* [3] **23**, 34). Geruch sehr schwach. Verliert im Laufe einiger Wochen von selbst NH_3. — $C_{11}H_{11}ON.HCl$. Sehr leicht lösliche Prismen. — $(C_{11}H_{11}ON.HCl)_2PtCl_4.2H_2O$. Goldgelbe Blättchen. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei 100°.

Acetylderivat $C_{13}H_{13}O_2N = C_4H_3O.CH(NH.CO.CH_3).C_6H_5$. Krystalle (aus siedendem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 127° (M., *C. r.* **129**, 112).

2) ***2-Methyl-4-Phenylfuran*** $(C_6H_5)(CH_3)C_4H_2O$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von 3-Brom-4-Phenyl-6-Methyl-1,2-Pyron-5-Carbonsäureäthylester mit 40%iger Kalilauge (BUCHNER, SCHRÖDER, *B.* **35**, 789). — Nadeln (aus viel Wasser). Schmelzp.: 80—81°. Entfärbt Kaliumpermanganat in Sodalösung.

3) ***2-Methyl-5-Phenylfuran*** $\begin{matrix} CH.CH \\ \because \quad \because \\ C_6H_5.C.O.C.CH_3 \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 272.*

11a. 2,5-Diphenyltetrahydrofuran $C_{16}H_{16}O = \begin{matrix} C_6H_5.CH.O.CH.C_6H_5 \\ \cdot \qquad \cdot \\ CH_2—CH \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 694, Z. 9 v. u.*

2,5-Diphenyl-3,4-Dibromtetrahydrofuran $C_{16}H_{14}OBr_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.O.CH.C_6H_5 \\ \cdot \qquad \cdot \\ BrCH—CHBr \end{matrix}$.

B. Beim Bromiren von Diphenyldihydrofuran (s. u.) in CS_2-Lösung (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 215). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—111°.

11b. 2,5-Diphenyl-2,5-Dihydrofuran $C_{16}H_{14}O = \begin{matrix} C_6H_5.CH.O.CH.C_6H_5 \\ CH{=}CH \end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von Soda, Natriumacetat oder Aetzalkalien (am besten methylalkoholische Kalilauge) auf das Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 210). — Schwach gelbliche Krystallkörner (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 88—89°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol, schwerer in kaltem Methylalkohol. Zersetzt sich bald beim Aufbewahren, wird flüssig und riecht dann nach Benzaldehyd.

12. *Diphenylfuran $C_{16}H_{12}O$ (*S. 694—695*).

1) ***2,5-Diphenylfuran*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.O.C.C_6H_5 \\ CH.CH \end{matrix}$ (*S. 694—695*). Bis-p-bromphenylfuran $C_{16}H_{10}OBr_2 = (C_6H_4Br)_2C_4H_2O$. *B.* Durch Kochen einer Lösung von Tetrabromdiphenylfuran (s. u.) in Eisessig mit Zinkstaub (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 214). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 201°. Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln. Wird beim Kochen mit CrO_3-Eisessiglösung zu p-Brombenzoësäure oxydirt.

Tribromdiphenylfuran, 2,5-Bis-p-bromphenyl-3-bromfuran $C_{16}H_9OBr_3 = (C_6H_4Br)_2C_4HBrO$. *B.* Beim Stehen einer mit Zinkstaub versetzten Lösung von Tetrabromdiphenylfuran (s. u.) in Eisessig in der Kälte (TH., R., *A.* **306**, 213). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°. Sehr wenig löslich in kaltem, schwer in heissem Alkohol.

***Tetrabromdiphenylfuran, 2,5-Bis-p-bromphenyl-3,4-Dibromfuran** $C_{16}H_8OBr_4$ $= (C_6H_4Br)_2C_4Br_2O$ (*S. 695, Z. 1 v. o.*). *B.* Durch Einwirkung von Bromdampf auf fein gepulvertes Diphenyldihydrofuran (s. o.) (TH., R., *A.* **306**, 211). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 191°. Wird durch Kochen mit einer Lösung von CrO_3 in Eisessig zu p-Brombenzoësäure oxydirt.

Pentabromdiphenylfuran $C_{16}H_7OBr_5 = \begin{matrix} Br_2C_6H_3.C.O.C.C_6H_4Br \\ BrC{-}CBr \end{matrix}$. *B.* Aus Diphenylfuran (Hptw. Bd. III, S. 694) oder Diphenyldihydrofuran (s. o.) bei 48-stdg. Einwirkung von Bromdampf (TH., R., *A.* **306**, 212). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 209—210°. Wird von alkoholischer Kalilauge innerhalb 24 Stunden nicht angegriffen.

13. *2,3,5-Triphenylfuran $C_{22}H_{16}O = \begin{matrix} C_6H_5.C{=}CH \\ C_6H_5.C.O.C.C_6H_5 \end{matrix}$ (*S. 695*). *B.* Bei der Reduction von Dibenzoyldiphenylbutadiën mit HJ + Phosphor in Eisessig (JAPP, MICHIE, *Soc.* **79**, 1015, 1023). — Schmelzp.: 92—93°.

13a. 2,3-Diphenyl-5-α-Naphtylfuran $C_{26}H_{18}O = \begin{matrix} C_6H_5.C{-}CH \\ C_6H_5.C.O.C.C_{10}H_7 \end{matrix}$. *B.* Aus Desyl-α-Acetonaphton (S. 239) durch Auflösen in conc. Schwefelsäure und Fällen durch Wasser (SMITH, *Am.* **22**, 251). — Weisse Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 96°. Löslich in Petroleumäther, schwer löslich in Methylalkohol, sehr leicht in Benzol.

S. 695, Z. 24 v. o. muss die Structurformel lauten: $\begin{matrix} C_6H_5.C{-}C.C_6H_5 \\ C_6H_5.C.O.C.C_6H_5 \end{matrix}$.

S. 696, Z. 9 v. o. statt: „Oktochlorlepidin" lies: „Oktochlorlepiden".

S. 696, Z. 11 v. o. statt: „Dibromlepidin" lies: „Dibromlepiden".

S. 696, Z. 24 v. o. statt: „$C_{28}H_{22}O$" *lies:* „$C_{27}H_{22}O$".

B. *Hydroxylderivate (Alkohole u. s. w.) (*S. 696—697*).

1. *Furfuralkohol, α-Furylcarbinol $C_5H_6O_2 = \begin{matrix} CH.O.C.CH_2.OH \\ CH{-}CH \end{matrix}$ (*S. 696—697*). *V.* Das durch Wasserdampfdestillation aus geröstetem Kaffee gewonnene, von organischen Säuren befreite ätherische Oel besteht zu etwa 50% aus Furfuralkohol (E. ERDMANN, *Z. Ang.* **1900**, 108; *B.* **35**, 1851). — *Darst.* Man löst 100 g mit Alkohol gereinigtes Aetznatron in 200 ccm Wasser, stellt die Lösung in Eiswasser und lässt, sobald die Temperatur auf 35° gesunken ist, 200 ccm Furfurol (S. 517) unter stetem Umrühren innerhalb 20 Minuten eintropfen. Die in Folge Abscheidung von brenzschleimsaurem Natrium (Hptw. Bd. III, S. 698) zum Brei erstarrte Flüssigkeit wird dann noch 1/4 Stunde durchgerührt, mit 150 ccm

Wasser vermischt, mit CO_2 gesättigt und mit Dampf destillirt, wobei man das Gefäss in ein 145° heisses Oelbad eintaucht. Sobald 1500 ccm überdestillirt sind, wird aus dem Destillat der Furfuralkohol durch K_2CO_3 abgeschieden, der Rest ausgeäthert und bei 18 mm Druck fractionirt (E., *B.* **35**, 1855). — Wasserhelle, charakteristisch riechende Flüssigkeit von bitterem Geschmack. Kp_{17}: 74—74,5°. Kp_{752}: 168,5—169,5°. Thermochemische Constanten: André, *C. r.* **128**, 1035. Kp_{10}: 68—69°. Kp_{758}: 170—171°. D^{20}_{20}: 1,1351 (E.). Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar, jedoch in wässeriger Lösung nicht lange unzersetzt haltbar. Reiner Furfuralkohol färbt sich nicht mit Anilinacetat. Giebt eine intensiv blaugrüne Fichtenspahnreaction. Wird von Säuren leicht verharzt. Reducirt warme, ammoniakalische Silberlösungen, Permanganat schon in der Kälte. Condensirt sich bei Gegenwart von etwas Salzsäure leicht mit Aldehyden; hierbei treten meist grüne Färbungen, bei Anwendung von Furfurol jedoch eine intensiv blauviolette auf. Der Furfuralkohol ist ziemlich giftig; für Kaninchen beträgt die letale Dosis 0,5—0,6 g pro Kilogramm Körpergewicht.

Carbaminsäureester $C_6H_7O_3N = NH_2.CO.O.CH_2.C_4H_3O$. *B.* Durch 2-stdg. Einwirkung von 5 ccm Carbaminsäurechlorid auf eine Lösung von 5 g Furfuralkohol in 60 g absolutem Aether, neben kleinen Mengen einer in Aether sehr wenig löslichen, aus Alkohol krystallisirenden Verbindung, welche bei 170° unter Zersetzung schmilzt (Allophansäurefurfurylester?) (E., *B.* **35**, 1861). — Nadeln aus Ligroïn. Blätter aus Ligroïn + Benzol. Schmelzp.: 50°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

Diphenylcarbaminsäureester $C_{18}H_{15}O_3N = (C_6H_5)_2N.CO.O.CH_2.C_4H_3O$. *B.* Durch 1-stdg. Erwärmen von 5 g Furfuralkohol, 11,5 g Diphenylcarbaminsäurechlorid und 6,5 g Pyridin (E., *B.* **35**, 1859). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Ligroïn). Schmelzp.: 97,5—98°. Leicht löslich in heissen Alkoholen, etwas schwerer in Aether, schwer in Ligroïn. Eignet sich zum Nachweis des Furfuralkohols in Gemischen, z. B. im Kaffeeöl (E., *B.* **35**, 1851).

Das im Hptw. Bd. III, S. 697, Z. 15 v. o. aufgeführte ***Anilid des Furfuralkohols** $C_{11}H_{11}ON$ *von Schiff ist zu streichen; vgl.:* E., *B.* **35**, 1858.

2a. Isoamyl-Furylcarbinol $C_{10}H_{16}O_2 = \begin{matrix} CH—CH \\ \ddot{C}H.O.\ddot{C}.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Furfurol (S. 517) und Magnesium-Isoamylbromid (Grignard, *C.* **1901** II, 623). — Flüssigkeit von schwachem, nicht an Furfurol erinnernden Geruch. Kp_8: 110°. Kp_{14}: 118°. D^{12}_4: 0,9882. D^0: 0,9998. n_D^{12}: 1,47939.

Acetat $C_{12}H_{18}O_3 = C_{10}H_{15}O_2(C_2H_3O)$. Flüssig. Kp_{14}: 123—124° (Gr., *C.* **1901** II, 623).

2b. 1-α-Furyloktin(2)-ol(1) $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C{:}C.CH(OH).C_4H_3O$. *B.* Aus Furfurol (S. 517) und der Natriumverbindung des Heptins(1) (Spl. Bd. I, S. 27) (Moureu, Desmots, *C. r.* **134**, 356). — Schmelzp.: —1°. Kp_{13}: 150—151°. D^0: 1,0176.

2c. 1-α-Furylnonin(2)-ol(1) $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C{:}C.CH(OH).C_4H_3O$. *B.* Aus Furfurol (S. 517) und der Natriumverbindung des Oktins(1) (Spl. Bd. I, S. 28) (Moureu, Desmots, *C. r.* **134**, 356). — Kp_{13}: 163°. D^0: 1,004.

4. 1-Phenyl-3-α-Furylpropin(1)-ol(3) $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5.C{:}C.CH(OH).C_4H_3O$. *B.* Aus Furfurol (S. 517) und Phenylacetylennatrium (Spl. Bd. II, S. 91) (Moureu, Desmots, *C. r.* **134**, 356). — Kp_{12}: 186—187°. D^0: 1,1601.

5. 4-Oxy-2,3,5-Triphenylfuran $C_{22}H_{16}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.\ddot{C}—\ddot{C}.OH \\ C_6H_5.C.O.C.C_6H_5 \end{matrix}$.

Acetat $C_{24}H_{18}O_3 = C_{22}H_{15}O_2(C_2H_3O)$. *B.* Aus Dibenzoylstyrol (S. 238) und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von conc. Schwefelsäure (Thiele, *B.* **31**, 1248). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 135°. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit hellgrüner Fluorescenz.

6. 1-α-Furyl-2-Methylpropandiol(1,2) $C_8H_{12}O_3$. *Derivate s. Hptw. Bd. III, S. 693, Z. 26 v. u. ff.*

7. 1-α-Furyl-2,2-Dimethylpropandiol(1,3) $C_9H_{14}O_3 = C_4H_3O.CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2.OH$. *B.* Aus Furfurol (S. 517) und Isobutyraldehyd (Spl. Bd. I, S. 480) durch Einwirkung von alkoholischem Kali (Lindauer, *M.* **21**, 72). Durch Reduction von Furfurisobutyraldol (S. 520) (L., *M.* **22**, 313). — Weisse Masse. Schmelzp.: 64°. Kp: 257°. Kp_{17}: 159°. Löslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht neben anderen Producten die 3-α-Furyl-2,2-Dimethylpropanol(3)-Säure(1) (S. 509).

Diacetylderivat $C_{13}H_{18}O_5 = C_9H_{12}O_3(C_2H_3O)_2$. Oel. Kp_{42}: 176—177° (L.).

Bα. Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

Tetrahydrofurancarbonsäure(2) $C_5H_8O_3 = \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2.O.CH.CO_2H \end{matrix}$ und **Homologe.**

Derivate *s. Hptw. Bd. III, S. 698, Z. 23—18 v. u., S. 700, Z. 17—32 v. o., S. 703, Z. 3—7 v. o., S. 707, Z. 24—20 v. u. und S. 708, Z. 8—3 v. u.*

C. *Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$ (*S. 697—709*).

I. *Säuren $C_5H_4O_3$ (*S. 697—707*).

1) ****Brenzschleimsäure, Furancarbonsäure*** $\begin{matrix} CH - CH \\ CH.O.C.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 697—707*). *Darst.* Zu 150 g Calciumhydroxyd fügt man $^1/_2$ L. Wasser, 100 g Furfurol (S. 517) und allmählich 110 g $KMnO_4$, gelöst in 2 L. Wasser, wobei man die Temperatur auf 10° durch Hinzufügen von Eis hält; dann erhitzt man kurze Zeit auf dem Wasserbade, filtrirt, säuert mit Salzsäure schwach an und dampft bis zur Krystallisation ein (FRANKLAND, ASTON, *Soc.* **79**, 515; vgl. dazu PICKARD, NEVILLE, *Soc.* **79**, 847 Anm.). Je 20 g Furfurol werden mit 60 g KOH und 800 ccm H_2O versetzt und nach Zusatz von Eisstücken mit 900 g 3%iger $KMnO_4$-Lösung oxydirt. Ausbeute: 19 g Säure (FREUNDLER, *Bl.* [3] **17**, 609). — Schmelzpunkt: 133°. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 2,7 Thle. (CHAVANNE, *C. r.* **133**, 167). Kp: 230—232° (FRE.). Zerfällt durch Erhitzen im Rohre auf 260—275° fast quantitativ in Furan (S. 498) und Kohlendioxyd (FRE., *C. r.* **124**, 1157). Bei der trockenen Destillation der Erdalkalisalze entstehen Furan, CO, ein Kohlenwasserstoff C_3H_4 (Spl. Bd. I, S. 25) und das Keton $(C_4H_3O)_2CO$ (?) (FRE.). HILL und ALLEN (*Am.* **19**, 650) konnten den Aldehyd {$C_4H_4O_3$ (Fumarsäurealdehyd?)} (*S. 697, Z. 1 v. u.*) nicht erhalten, dagegen durch Einwirkung von 6 At. Brom auf 1 Mol. Brenzschleimsäure in wässeriger Lösung eine in Form ihres Oxims (Spl. Bd. I, S. 192, Z. 21 v. u.) isolirbare Aldehydsäure $C_4H_3O_3Br$ (Brommaleïnaldehydsäure). Brenzschleimsäure giebt mit Isatin und Schwefelsäure bei 80—95° (der Aethylester erst bei 125—140°) eine violettblaue Lösung (YODER, TOLLENS, *B.* **34**, 3461).

***Aethylester** $C_7H_8O_3 = C_4H_3O.CO_2.C_2H_5$ (*S. 698*). *Darst.* Man löst Brenzschleimsäure in 4 Thln. Alkohol, sättigt mit HCl und lässt in der Kälte stehen. Ausbeute: 80% der Theorie (CURTIUS, LEIMBACH, *J. pr.* [2] **65**, 23).

Difurfuroylweinsäuredimethylester $C_{16}H_{14}O_{10} = C_4H_3O.CO.O.CH(CO_2.CH_3).CH(CO_2.CH_3).O.CO.C_4H_3O$. Krystalle aus CS_2. Schmelzp.: 131° (FRANKLAND, ASTON, *Soc.* **79**, 520).

Difurfuroylweinsäurediäthylester $C_{18}H_{18}O_{10} = C_4H_3O.CO.O.CH(CO_2.C_2H_5).CH(CO_2.C_2H_5).O.CO.C_4H_3O$. Platten aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 76°. $D^{99,5}_4$: 1,1914. $[\alpha]_D^{99,5}$: —67,65° (FR., A., *Soc.* **79**, 518).

***Brenzschleimsäurechlorid, Furfuroylchlorid** $C_5H_3O_2Cl = C_4H_3O.COCl$ (*S. 698*). *Darst.*: FRANKLAND, ASTON, *Soc.* **79**, 516. — Prismen. Schmelzp.: ca. 0° (CHAVANNE, *C. r.* **134**, 1439).

***Brenzschleimsäureamid** $C_5H_5O_2N = C_4H_3O.CO.NH_2$ (*S. 698*). Einwirkung von Alkalihypobromit: FREUNDLER, *Bl.* [3] **17**, 422.

Methylamid $C_6H_7O_2N = C_4H_3O.CO.NH.CH_3$. *B.* Aus Furfuriminomethyläther (s. u.) und CH_3J bei 100° (WHEELER, ATWATER, *Am.* **23**, 145). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 64°. Kp: 250—253°.

***Anilid** $C_{11}H_9O_2N = C_4H_3O.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 698*). *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf α-Benzoylfuranoxim (S. 521) in Chloroformlösung (MARQUIS, *Bl.* [3] **23**, 35). Aus Brenzschleimsäureazid (S. 505) und Anilin in kaltem Aether (CURTIUS, LEIMBACH, *J. pr.* [2] **65**, 35). — Nädelchen aus Aether. Schmelzp.: 123,5°. Leicht löslich in heissem Alkohol.

Furenylaminophenanthrol *s. Hptw. Bd. III, S. 724.*

Furfuriminomethyläther $C_6H_7O_2N = C_4H_3O.C(:NH).O.CH_3$. Klares, farbloses Oel. Kp_8: 52—57°. Kp_{762}: 169—172° (WHEELER, ATWATER, *Am.* **23**, 145).

***Furfuriminoäthyläther** $C_7H_9O_2N = C_4H_3O.C(:NH).O.C_2H_5$ (*S. 699*). Specifisches Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 543. Einwirkung von Hydrazin vgl.: PINNER, CARO, *B.* **28**, 465; *A.* **298**, 27.

***Diacetylderivat** $C_{14}H_{18}O_4N_3$ (*S. 699, Z. 11 v. o.*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1167, Z. 24 v. u.*

Brenzschleimsäurehydrazid $C_5H_6O_2N_2 = C_4H_3O.CO.NH.NH_2$. *B.* 1 Mol.-Gew Brenzschleimsäureäthylester (s. o.) wird mit $1^1/_4$—$1^1/_2$ Mol.-Gew. Hydrazinhydrat erhitzt.

(Freundler, *Bl.* [3] **17**, 423; Curtius, Leimbach, *J. pr.* [2] **65**, 24). — Monokline(?) Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 80° (C., L.); 30° (F.) (unter Braunfärbung). Ziemlich löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft. — $C_5H_6O_2N_2.HCl$. Farblose Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 178°. Unlöslich in Aether. — $Na.C_5H_5O_2N_2$. *B.* In conc. alkoholischer Lösung durch alkoholisch-ätherisches Natriumäthylat. Weisse, luftbeständige Krystallmasse.

Symm.-sec.-Brenzschleimsäurehydrazid $C_{10}H_8O_4N_2 = (C_4H_3O.CO.NH—)_2$. *B.* Aus Brenzschleimsäurehydrazid (S. 503) durch alkoholische Jodlösung oder aus dessen Chlorhydrat bei 145° im Vacuum (C., L., *J. pr.* [2] **65**, 31). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzpunkt: 232°. Sublimirt im Vacuum in Prismen. Leicht löslich in heissem Alkohol.

Acetylbrenzschleimsäurehydrazid $C_7H_8O_3N_2 = C_4H_3O.CO.N_2H_2(CO.CH_3)$. *B.* Aus dem Hydrazid (S. 503) und Acetanhydrid (C., L., *J. pr.* [2] **65**, 28). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 153,5°. Leicht löslich in kaltem Wasser und Eisessig.

Benzoylbrenzschleimsäurehydrazid $C_{12}H_{10}O_3N_2 = C_4H_3O.CO.N_2H_2(CO.C_6H_5)$. Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 226°. Löslich in heissem Eisessig, sehr wenig löslich in heissem Alkohol (C., L., *J. pr.* [2] **65**, 29).

Brenzschleimsäureacetonhydrazid $C_8H_{10}O_2N_2 = C_4H_3O.CO.NH.N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrazid (S. 503) und Aceton unter Wärmeentwickelung (C., L., *J. pr.* [2] **65**, 29). — Täfelchen aus Benzol. Schmelzp.: 72°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Brenzschleimsäureacetessigesterhydrazid $C_{11}H_{14}O_4N_2 = C_4H_3O.CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 234°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol (C., L., *J. pr.* [2] **65**, 30).

Brenzschleimsäurebenzalhydrazid $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_4H_3O.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrazid (S. 503) und Benzaldehyd in Wasser (C., L., *J. pr.* [2] **65**, 30). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 219° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Alkohol. In conc. Säuren leicht löslich.

***Furylhydrazidin** $C_5H_7ON_3 = C_4H_3O.C(:NH).NH.NH_2$ (*S. 699*). *B.* {... Pinner, Caro, *B.* **28**, 466}; *A.* **298**, 27). Man filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Kalilauge und schüttelt mit Aether aus. — Oel.

S. 699, Z. 20 v. o. Die Structurformel muss lauten: $C_4H_3O.C(:NH).NH.N:CH.C_6H_5$.

S. 699, Z. 22 v. o. nach „B. ***28**, 467“ füge hinzu: „A.* ***298**, 28*“.

***Furyltetrazotsäure** (*S. 699*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1257, Z. 16 v. o. und Spl. dazu.*

***Difurylhydrazidin** $C_{10}H_{10}O_2N_4 = \underset{\ddot{C}H.O.\ddot{C}.C(NH_2):N.N:C(NH_2).\ddot{C}.O.\ddot{C}H}{CH—CH \qquad\qquad\qquad\qquad CH.CH}$ (*S. 699, Z. 29 v. o.*). *B.* {... (Pinner, Caro, *B.* **28**, 468}; *A.* **298**, 30). Auch beim Schmelzen entsteht Difuryltriazol (s. u.).

S. 699, Z. 33 v. o. streiche die Angabe: „Schmelzp.: 185°“.

***Furoylfurylhydrazidin** $C_{10}H_9O_3N_3 = C_4H_3O.C(NH_2):N.N:C(OH).C_4H_3O$ (*S. 699*). *B.* Das Hydrochlorid scheidet sich aus bei {12-stündigem ... (Pinner, Caro, *B.* **28**, 469}; *A.* **298**, 30).

***Difuryltriazol** $C_{10}H_7O_2N_3 = C_4H_3O.C\lessdot{}^{NH}_{N.N}\gtrdot C.C_4H_3O$ (*S. 699*). {*B.* ....(Pinner, Caro, *B.* **28**, 469)}; P., Colman, *A.* **298**, 30). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

***Verbindungen** $C_{10}H_8O_2N_4$ (*S. 699—700*). a) ***Difuryldihydrotetrazin** $C_4H_3O.C\lessdot{}^{N——N}_{NH.NH}\gtrdot C.C_4H_3O$ (*S. 699, Z. 9 v. u.*). *B.* {.... (Pinner, Caro, *B.* **28**, 470}; *A.* **298**, 31).

***Diacetylderivat** $C_{14}H_{12}O_4N_4 = C_{10}H_6O_2N_4(C_2H_3O)_2$ (*S. 699*). *B.* Bei 2-stdg. Kochen von Difuryldihydrotetrazin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (P., Colman, *A.* **298**, 31). — Prismen (aus Alkohol + Essigester).

***Difuryltetrazin** $C_{10}H_6O_2N_4 = C_4H_3O.C\lessdot{}^{N.N}_{N:N}\gtrdot C.C_4H_3O$. (*S. 700, Z. 1 v. o.*). *B.* {.... (Pinner, Caro, *B.* **28**, 471}; *A.* **298**, 32).

b) ***Isoderivat, Difurylisodihydrotetrazin** $C_4H_3O.C\lessdot{}^{N.NH}_{NH.N}\gtrdot C.C_4H_3O$ (*S. 700, Z. 5 v. o.*). *B.* Bei 1/4-stdg. Kochen von 1 Thl. Difuryldihydrotetrazin (s. o.) mit 10 Thln. Salzsäure von 25% {(Pinner, Caro, *B.* **28**, 472}; *A.* **298**, 32).

***Diacetylderivat** $C_{14}H_{12}O_4N_4 = C_{10}H_6O_2N_4(C_2H_3O)_2$ (*S. 700*). *B.* Beim Kochen von Difurylisodihydrotetrazin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (P.).

***Difurylimidin** (*S. 700*). *Der Artikel ist hier zu streichen.* (*Vgl.* Difuryldihydrotriazol, *Hptw. Bd. IV, S. 1167, Z. 30 v. u. und Spl. dazu*).

Brenzschleimsäureazid $C_5H_3O_2N_3 = C_4H_3O.CO.N<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumnitrit + Essigsäure auf das Hydrazid (S. 503) (FREUNDLER, *Bl.* [3] **17**, 423; CURTIUS, LEIMBACH, *J. pr.* [2] **65**, 32). — Blättchen. Schmelzp.: 90°. Explodirt etwas oberhalb des Schmelzpunktes (FR.). Monokline Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 62,5°. Zersetzt sich in der Kapillare von 110° an. Verpufft bei 182—183° (C., L.). Greift die Schleimhäute an. In feuchtem Zustand zersetzlich. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Liefert mit Hydrazin das Hydrazid.

Furfurhydroxamsäure, Furfuroylhydroxylamin $C_5H_5O_3N = C_4H_3O.CO.NH.OH$. *B.* Aus Brenzschleimsäureäthylester (S. 503) durch Hydroxylamin in alkoholischer Lösung (PICKARD, NEVILLE, *Soc.* **79**, 847). Man versetzt 2,8 g Furfurol (S. 517) mit 45 ccm doppeltnormaler Kalilauge und 5 g Benzolsulfhydroxamsäure (Spl. Bd. II, S. 73), fällt mit Kupferacetat und extrahirt das in wenig Wasser eingeweichte und in verdünnter Salzsäure gelöste Kupfersalz nach dem Filtriren und Waschen mit Aether wiederholt (12—15 Mal) mit Essigester (RIMINI, *R. A. L.* [5] **10** I, 359). — Nadeln. Schmelzp.: 124° (P., N.); 128° (R.).

Benzoyl-Furfurhydroxamsäure $C_{12}H_9O_4N = C_4H_3O.C(OH):N.O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus der Säure (s. o.) durch Benzoylchlorid in Gegenwart von Natriumacetat (P., N., *Soc.* **79**, 848). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 134°. Die wässerige Lösung des Natriumsalzes giebt beim Kochen CO_2 ab unter Bildung eines stickstoffhaltigen Oeles.

S. 700, Z. 17 v. o. statt: „Schleimsäure" lies: „Brenzschleimsäure".

*δ-**Nitrobrenzschleimsäure, 5-Nitrofurancarbonsäure(2)** $C_5H_3O_5N = \begin{matrix} CH:C.CO_2H \\ | \quad >O \\ CH:C.NO_2 \end{matrix}$ (*S. 704—705*). *B.* Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf δ-Sulfobrenzschleimsäure (s. u.) (HILL, WHITE, *Am.* **27**, 196). — Liefert bei längerer Einwirkung von HNO_3 2,5-Dinitrofuran (S. 499). Wird durch Barytwasser zersetzt unter Bildung von Baryumnitrit und einem dunkelbraunen Baryumsalz unbekannter Natur. Reagirt mit je 2 Mol. Anilin und p-Toluidin unter Bildung von Verbindungen unbekannter Constitution (vgl. unten). — Anilinsalz $C_{11}H_{10}O_5N_2$ aus der Säure und Anilin in ätherischer Lösung. Farblose Blättchen. Sehr wenig löslich in Aether und kaltem, leicht in heissem Alkohol. Schwärzt sich an der Luft. Die wässerige Lösung zersetzt sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung brauner Flocken.

Verbindung $C_{17}H_{13}O_3N_3$ (Anilinderivat). *B.* Aus δ-Nitrobrenzschleimsäure (s. o.) in Natriumacetatlösung und 2 Mol. Anilin. Wird von der gleichzeitig gebildeten Verbindung $C_{16}H_{13}ON_3$ (s. u) durch ihre Löslichkeit in Chloroform getrennt (H., W., *Am.* **27**, 203). — Carminrothe Nadeln aus Eisessig. Schmilzt, langsam erhitzt, bei 218°, doch tritt schon früher Zersetzung ein. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform, Benzol und heissem Eisessig.

Verbindung $C_{16}H_{13}ON_3$ (Anilinderivat). *B.* Beim Versetzen einer Lösung von δ-Nitrobrenzschleimsäure (s. o.) in Natriumacetatlösung mit 2 Mol. Anilinchlorhydrat (H., W., *Am.* **27**, 201). — Dunkelrothe Krystalle aus Eisessig, welche ein gelbes Pulver geben. Schmelzp.: 232° (bei schnellem Erhitzen). Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, löslich in alkoholischer Kalilauge mit carminrother, in conc. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. Letztere wird durch $FeCl_3$ oder Kaliumdichromat tief grünlichblau. Bei Reduction mit Zink und Essigsäure entstehen NH_3, Anilin und Succinanil (Spl. Bd. II, S. 210—211).

Verbindung $C_{19}H_{17}O_3N_3$ (p-Toluidinderivat). *B.* Aus δ-Nitrobrenzschleimsäure (s. o.) in Natriumacetatlösung und 2 Mol. p-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 262) (analog der Verbindung $C_{17}H_{13}O_3N_3$, s. o.) (H., W., *Am.* **27**, 205). — Nadeln aus Eisessig. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Verbindung $C_{18}H_{17}ON_3$ (p-Toluidinderivat). *B.* Aus δ-Nitrobrenzschleimsäure (s. o.) und p-Toluidin (2 Mol.) in Natriumacetatlösung (analog der Verbindung $C_{16}H_{13}ON_3$, s. o.) (H., W., *Am.* **27**, 204). — Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 250° (bei schnellem Erhitzen). Bei Reduction mit Zink und Essigsäure entstehen NH_3, p-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 262) und Tolylsuccinimid (Spl. Bd. II, S. 276).

* **Sulfobrenzschleimsäure** $C_5H_4O_6S$ (*S. 705*). b) *δ-Säure $\begin{matrix} CH:C.CO_2H \\ | \quad >O \\ CH:C.SO_3H \end{matrix}$ (*S. 705 bis 706*). {Conc. Salpetersäure erzeugt Nitrobrenzschleimsäure} (s. o.) und Nitrofuransulfonsäure (S. 499) (HILL, WHITE, *Am.* **27**, 194).

2) ***Isobrenzschleimsäure.*** *B.* Man destillirt 350 g Schleimsäure (Spl. Bd. I, S. 437) mit 550 g $KHSO_4$ und dampft das Destillat im Vacuum auf $^3/_5$ ein (SIMON, *C. r.* **130**, 255). — Krystalle. Schmelzp.: 90—95° (S.). Schmelzp.: 91°. Ziemlich löslich in Aether, leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in CS_2, leichter in Wasser als die Brenzschleimsäure (S. 503); 100 Thle. Wasser von 0° lösen 4,5 g. Löslich ohne Färbung in conc. Säuren (CHAVANNE, *C. r.* **133**, 167). Ist keine wahre Säure, sondern besitzt die Eigenschaften eines Körpers mit Phenol- oder Enol-Function (CH., *C. r.* **134**, 1439). Eisenchlorid giebt mit einer verdünnten Lösung eine blaugrüne Färbung, welche bei Zusatz von Säuren verschwindet. Bräunt sich selbst mit verdünnten Alkalien. Lässt sich auf gewöhnliche Weise durch Alkohol allein oder durch Alkohol + HCl-Gas nicht esterificiren. Ist ein energischeres Reductionsmittel als die Brenzschleimsäure, reducirt in der Kälte $KMnO_4$, sogar Kupfer- und Silber-Salze in saurer und alkalischer Lösung, desgleichen Ag_2O, verhält sich gegenüber Bromwasser und in wässeriger Lösung gegenüber überschüssigem Brom wie die Brenzschleimsäure. Bildet mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{11}H_{10}O_2N_2$ (Spl. zu Bd. IV, S. 733), wahrscheinlich ein Hydrazon. Durch PCl_5 bezw. $POCl_3$ entsteht kein Säurechlorid, sondern Triisopyromucylphosphat (s. u.) (CH.). — Die Salze geben sämmtlich mit $FeCl_3$ die charakteristische grüne Färbung der Säure. — $NH_4.C_5H_3O_3$. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Zersetzt sich im Vacuum rasch unter NH_3-Verlust. — $Na.C_5H_3O_3$. In Wasser sehr leicht lösliche Blättchen. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch und zersetzt sich rasch. — $K.C_5H_3O_3$. Sehr zerfliessliche Blättchen. Löslich in Alkohol. Zersetzt sich in wässeriger Lösung. — Magnesiumsalz. Weisser, krystallinischer Niederschlag. — $Ca(C_5H_3O_3)_2.3H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_5H_3O_3)_2.5H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser. Verliert bei 110° 4 Mol. Wasser, das fünfte jedoch nicht ohne Zersetzung. — Zinksalz. Weisser, krystallinischer Niederschlag. — Mercurosalz. Gelber Niederschlag. — Mercurisalz. Weisser Niederschlag. — $Pb(C_5H_3O_3)_2$. — Mangansalz. Rosa Niederschlag. — Cuprosalz. Aus einer conc. Alkalisalzlösung und $CuSO_4$. Rother, krystallinischer Niederschlag. — Silbersalz. Weisser, in NH_3 löslicher Niederschlag, welcher sich in wenigen Secunden schwärzt (im Gegensatz zum Silbersalz der Brenzschleimsäure).

Hydrat $C_5H_4O_3 + 2H_2O$. Wird beim Krystallisiren der Isobrenzschleimsäure aus Wasser erhalten. Schmelzp.: 80—85° (SIMON).

Einfach saurer Phosphorsäureester, Diisopyromucylphosphat $C_{10}H_7O_8P = HO.PO(O.C_5H_3O_2)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Wasser auf Triisopyromucylphosphat (s. u.) (CHAVANNE, *C. r.* **134**, 1440). — Krystallpulver vom Schmelzp.: 110—112° mit 1 Mol. Krystallwasser aus wasserhaltigem Essigäther oder Aceton. Schmilzt wasserfrei (aus wasserfreiem Essigäther krystallisirt) bei 154°. Verliert sein Krystallwasser unter theilweiser Zersetzung im Vacuum bei 70°. Löst sich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Aether. Reagirt Methylorange gegenüber sauer. Die wässerige 10%ige, durch KOH neutralisirte Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen weissen, sich rasch zersetzenden Niederschlag, mit Bleiacetat und Wismuthnitrat weisse, in Salpetersäure lösliche Fällungen. Wird durch kurzes Kochen mit Normal-Schwefelsäure zu Isobrenzschleimsäure und Monoisopyromucylphosphat verseift.

Neutraler Phosphorsäureester, Triisopyromucylphosphat $C_{15}H_9O_{10}P = PO(O.C_5H_3O_2)_3$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 (20 g) auf eine Lösung von Isobrenzschleimsäure (45 g) in Chloroform oder Aether (CH., *C. r.* **134**, 1439). Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ auf 3 Mol.-Gew. wasserfreien isobrenzschleimsauren Natriums, suspendirt in Chloroform (CH.). — Prismen (aus Chloroform oder wasserfreiem Essigäther). Schmelzp.: 138°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigäther. Wird durch kaltes Wasser langsam, durch siedendes Wasser rasch in 1 Mol. Isobrenzschleimsäure und 1 Mol. Diisopyromucylphosphat (s. o.) gespalten.

Essigsäureester, Isopyromucylacetat $C_7H_6O_4 = CH_3.CO.O.C_5H_3O_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Isobrenzschleimsäure und Acetylchlorid bei 40—50° (CH., *C. r.* **134**, 1511). Aus Isobrenzschleimsäure und Essigsäureanhydrid (CH.). — Grosse Krystalle. Schmelzp.: 28°. Kp_{20}: 152°. Löslich in den organischen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in Wasser. Giebt die charakteristische Grünfärbung der Isobrenzschleimsäure mit $FeCl_3$ nicht mehr, ist Phenolphtaleïn gegenüber neutral. Wird durch Sodalösung, durch Alkohol + HCl-Gas, durch Phenylhydrazin und durch Anilin leicht verseift.

Isopyromucylbenzoat $C_{12}H_8O_4 = C_6H_5.CO.O.C_5H_3O_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Isobrenzschleimsäure und Benzoylchlorid bei 100° (CH., *C. r.* **134**, 1511). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 85°. Destillirt im Vacuum nicht unzersetzt. Löslich in den organischen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in Wasser. Wird durch Sodalösung erst in der Hitze langsam verseift, verhält sich gegen Alkohol + HCl, Phenylhydrazin und Anilin wie das Acetat (s. o.).

Isopyromucylpyromucat $C_{10}H_6O_5 = C_4H_3O.CO.O.C_5H_3O_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von äquimolekularen Mengen Isobrenzschleimsäure und Brenzschleimsäurechlorid (S. 503) auf 150° (Ch., *C. r.* **134**, 1512). — Nadeln. Schmelzp.: 99°. Löslich in den organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

2. *2,5-Methylbrenzschleimsäure, 2-Methylfurancarbonsäure(5) $C_6H_6O_3$ = $\begin{matrix} CH.CH \\ CH_3.\ddot{C}.O.\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$

(*S. 707*). *Darst.* Man suspendirt 75 g gut gewaschenes Silberoxyd in einer Lösung von 11 g Aetznatron in 1 L. Wasser, erhitzt zum Kochen, giebt dann 30 g Methylfurfurol (S. 519) hinzu und kocht etwa eine halbe Stunde unter Rückfluss (Hill, Sawyer, *Am.* **20**, 171).

Chlorid $C_6H_5O_2Cl = CH_3.C_4H_2O.COCl$. *B.* Aus der Methylbrenzschleimsäure durch PCl_5 oder PCl_3 (H., S., *Am.* **20**, 171). — Nadeln. Schmelzp.: 28°. Kp_{18}: 93—94°. Kp_{765}: 202°.

2-Bromomethylfurancarbonsäure(5) $C_6H_5O_3Br = CH_2Br.C_4H_2O.CO_2H$. (*Verschieden von der im Hptw. aufgeführten Brommethylbrenzschleimsäure*). *B.* Bei der Einwirkung überschüssigen Broms in siedender Chloroformlösung auf 2-Methylfurancarbonsäure(5) (Hill, Jennings, *Am.* **15**, 180). — Schiefe Platten aus Chloroform. Schmelzp.: 147—148°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Aceton, etwas schwerer in heissem Benzol und Chloroform, fast unlöslich in CS_2. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht 2-Methylolfurancarbonsäure(5) (S. 509).

2-Dibromomethylfurancarbonsäure(5) $C_6H_4O_3Br_2 = \begin{matrix} CH.CH \\ CHBr_2.\ddot{C}.O.\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$. (*Verschieden von der im Hptw. Bd. III, S. 707, Z. 28 v. u. aufgeführten Säure*). *B.* Durch Behandlung von 2-Bromomethylfurancarbonsäure(5) (s. o.) mit grossem Ueberschuss Brom im conc. Sonnenlicht in Chloroformlösung (H., Sawyer, *Am.* **20**, 172). — Grünweisse Prismen. Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Aether, fast unlöslich in CS_2. Wird durch Wasser oder Alkohol unter Bildung von Bromwasserstoff zersetzt.

***Bromid** $C_6H_3O_2Br_3$ = *$CHBr_2.C_4H_2O.COBr$ (S. 707, Z. 19 v. u.)*. Bei der Destillation mit Dampf entsteht etwas CBr_4 (Spl. Bd. I, S. 41); die zurückbleibende Lösung enthält 2,5-Aldehydobrenzschleimsäure (S. 509) (H., S., *Am.* **20**, 173).

3. *Säuren $C_7H_8O_3$ (*S. 707—709*).

1) ****2,5-Dimethylfurancarbonsäure(3), Pyrotritarsäure*** $\begin{matrix} CO_2H.C\text{——}CH \\ CH_3.\ddot{C}.O.\ddot{C}.CH_3 \end{matrix}$ (*S. 707—709*). *B.* Aus 2-Acetylangelicalacton (Spl. Bd. I, S. 319) durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure (Knorr, *A.* **303**, 140, 144).

S. 708, Z. 28 u. 25 v. u. statt: „$C_7H_6Cl_2O_3$" lies: „$C_7H_6Cl_2O_2$".

2) ****Furylpropionsäure, 2-Propylsäurefuran*** $C_4H_3O.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 709*). *B.* Durch Destillation von α-Furylbernsteinsäure (S. 514) unter stark vermindertem Druck (Sandelin, *B.* **31**, 1121). — Schmelzp.: 58,5°.

4) ****2,4-Dimethylfurancarbonsäure(3)*** $\begin{matrix} CH_3.C \quad C.CO_2H \\ H\ddot{C}.O.\ddot{C}.CH_3 \end{matrix}$ (*S. 709*). *B.* Aus 2-Methylfurfurancarbonsäure(3)-Essigsäure(4) (S. 514) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Kochen mit Wasser (Feist, Molz, *B.* **32**, 1767; F., *B.* **35**, 1551). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf. — $Ca(C_7H_7O_3)_2 + 4H_2O$. Krystalle aus Wasser. — $Ba(C_7H_7O_3)_2 + 6H_2O$. Krystallwarzen. — $Ag.C_7H_7O_3$. Käsiger, lichtempfindlicher Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

Aethylester $C_9H_{12}O_3 = C_7H_7O_3.C_2H_5$. *B.* Neben 2,5-Dimethylpyrrol-3-Carbonsäureäthylester und einer Verbindung $C_7H_{14}O_4$, durch Condensation von Acetessigester mit Chloraceton + Ammoniak (F., *B.* **35**, 1539, 1545). — Oel. Kp_{10}: 97°.

*D. Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ (*S. 710—712*).

1. *β-Furylacrylsäure, Furfuracrylsäure, 2-Propenylsäurefuran $C_7H_6O_3$ (*S. 710 bis 712*).

a) *Stabile Form $\begin{matrix} C_4H_3O.C.H \\ H.\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 710*). *B.* Aus Furfurol (S. 517), Malon-

säure und alkoholischem Ammoniak (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2613). — Sublimirt im Vacuum des Kathodenlichtes bei 112° (LIEBERMANN, RIIBER, *B.* **33**, 2402).

b) *Allo-Furylacrylsäure $\begin{matrix} C_4H_3O.C.H \\ \cdot\cdot \\ HO_2C.C.H \end{matrix}$ (*S. 710*). Sublimirt im Vacuum des Kathodenlichtes unverändert bei 95° (L., R., *B.* **33**, 2402).

*β-Furyl-α-Cyanacrylsäure $C_8H_5O_3N = C_4H_3O.CH:C(CN).CO_2H$ (*S. 711, Z. 20 v. o.*). *B.* Der Aethylester (Hptw. Bd. III, S. 711) entsteht durch Einwirkung von 1—2%iger Methylaminlösung auf ein äquimolekulares Gemisch von Furfurol (S. 517) und Cyanessigester (GUARESCHI, *C.* **1899** II, 118). Ersetzt man bei der {Darstellung aus Cyanessigester und Furfurol das Natriumäthylat} durch Acetanhydrid oder Piperidin, so erhält man Producte, welche sich nur durch die Färbung unterscheiden (BERTINI, *G.* **31** I, 277).

*Acetylderivat $C_{10}H_7O_4N = C_4H_3O.CH:C(CN).CO.O.CO.CH_3$(?) (*S. 711*). Zersetzt sich schon beim Stehen an feuchter Luft in Essigsäure und Furylcyanacrylsäure (s. o.) (HEUCK, *B.* **28**, 2254 Anm.).

S. 711, Z. 2 v. u. statt: „*B.* ***38***" *lies*: „*B.* ***28***".

S. 712, Z. 10 v. o. statt: „. . . ***anylsäure***" *lies*: „. . . ***acrylsäure***".

E. * Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$ bis $C_nH_{2n-22}O_3$ (*S. 712—713*).

Zu Nr. *1 (*S. 712*). **1-α-Furylpentadiën(1,3)-säure(5)** $C_9H_8O_3 = C_4H_3O.CH:CH.CH:CH.CO_2H$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von 1 Thl. Furfuracroleïn (S. 520), 1 Thl. geschmolzenem essigsaurem Natrium und 2 Thln. Essigsäureanhydrid (RÖHMER, *B.* **31**, 284). — Mikroskopische, gelbliche Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 153—154°. Leicht löslich.

2. *2-Methyl-5-Phenylfurancarbonsäure(3) $C_{12}H_{10}O_3 = \begin{matrix} CO_2H.C \quad CH \\ \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \\ CH_3.C.O.C.C_6H_5 \end{matrix}$ (*S. 712*).

Methylamid $C_{13}H_{13}O_2N = \begin{matrix} CH_3.NH.CO.C\!-\!-\!CH \\ \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \\ CH_3.C.O.C.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Oxim des 2-Methyl-3-Aceto-5-Phenylfurans (S. 522) durch Umlagerung mittels PCl_5 in Aether (MARCH, *C. r.* **134**, 845; *A. ch.* [7] **26**, 363). — Schmelzp.: 147—148°.

4. *β-Furyl-α-Phenylacrylsäure, 1-α-Furyl-2-Phenylpropensäure(3) $C_{13}H_{10}O_3 = C_4H_3O.CH:C(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 712—713*). *B.* Beim 6-stdg. Kochen von 10 g phenylessigsaurem Natrium und 6 g Furfurol (S. 517) mit 24 g Essigsäureanhydrid (RÖHMER, *B.* **31**, 282). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und heissem Wasser.

Furyl-p-Chlorphenylacrylsäurenitril $C_{13}H_8ONCl = C_4H_3O.CH:C(C_6H_4Cl).CN$. *B.* Aus Furfurol (S. 517) und p-Chlorbenzylcyanid durch Alkali (WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 190). — Schwach gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 80°. Ziemlich löslich in Alkohol.

4a. 1-α-Furyl-4-Phenylpentadiën(1,3)-säure(5) $C_{15}H_{12}O_3 = C_4H_3O.CH:CH.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen von 2 g Furfuracroleïn (S. 520), 2,6 g phenylessigsaurem Natrium und 8 g Essigsäureanhydrid (RÖHMER, *B.* **31**, 285). — Flockig krystallinische Masse aus Wasser. Schmelzp.: 212—213°. Leicht löslich.

5. *2,5-Diphenylfurancarbonsäure(3) $C_{17}H_{12}O_3 = \begin{matrix} HC\!-\!-\!C.CO_2H \\ \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \\ C_6H_5.C.O.C.C_6H_5 \end{matrix}$ (*S. 713*). *B.* Aus α-Phenacyl-β-Bromzimmtsäure mit überschüssigem Aetzalkali oder durch Erhitzen (THIELE, MAYR, *A.* **306**, 174). — Weisses Krystallpulver (aus Benzol). Schmelzp.: 217°. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure.

Methylester $C_{18}H_{14}O_3 = C_{17}H_{11}O_3.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Diphenylfurancarbonsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (T., M., *A.* **306**, 175). — Weisse Blätter. Schmelzp.: 63°.

F. *Säuren mit vier Atomen Sauerstoff (*S. 713–714*).

Vor I. Oxybrenzschleimsäure $C_5H_4O_4 = C_4OH_2(OH).CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Furfurol (S. 517) mit Wasserstoffsuperoxyd (Cross, Bevan, Heiberg, *Soc.* **75**, 749). — $Ba(C_5H_3O_4)_2$. Niederschlag.

Zu Nr. *I. Oxymethylbrenzschleimsäure, 2-Methylolfurancarbonsäure(5)
$C_6H_6O_4 = \begin{matrix} CH.CH \\ HO.CH_2.\ddot{C}.O.\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Bromomethylfurancarbonsäure(5) (s. u.) durch Erhitzen mit Wasser (Hill, Jennings, *Am.* **15**, 181). Bei der Oxydation von ω-Brom-Methylfurfurol (S. 519) mit Ag_2O (Fenton, Gostling, *Soc.* **75**, 429). — Krystalle (aus Toluol + Alkohol). Schmelzp.: 162—163° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und CS_2.

* **Bromoxymethylbrenzschleimsäure, 2-Bromomethylfurancarbonsäure(5)** $C_6H_5O_4Br$ (*S. 713, Z. 11 v. u*). *Die Structurformel muss lauten: $HO.CH_2.C_4HBrO.CO_2H$.*

2. *2,5-Aldehydobrenzschleimsäure, 2-Methylalfurancarbonsäure(5) $C_6H_4O_4 + H_2O = \begin{matrix} CH.CH \\ HCO.\ddot{C}.O.\ddot{C}.CO_2H + H_2O \end{matrix}$ (*S. 713*). Wasserhaltige Nadeln oder wasserfreie Tafeln. Schmelzp.: 201—202°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer in Wasser (Hill, Sawyer, *Am.* **20**, 174).

S. 713, Z 3 v. u. ist zu streichen.

Oxim $C_6H_5O_4N = HO.N:CH.C_4H_2O.CO_2H$. Schmelzp.: 224—226° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether unter Zersetzung (H., S., *Am.* **20**, 177).

2a. α-Furfuroylessigsäure $C_7H_6O_4 = C_4H_3O.CO.CH_2.CO_2H$

Aethylester $C_9H_{10}O_4 = C_4H_3O.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Brenzschleimsäure-Aethylester (S. 503) und Essigester mittels Natriums (Sandelin, *B.* **33**, 492, 1176; Bouveault, *C. r.* **125**, 1186; *Bl.* [3] **25**, 440). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 142—143° (B.). Kp_{83}: 170° (S.). Giebt beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure α-Acetofuran (S. 520). — $Cu(C_9H_9O_4)_2$. Grüner, mikrokrystallinischer Niederschlag.

2b. α-Tetrahydrofurylidenbutyrolacton $C_8H_{10}O_3 = \begin{matrix} CH_2\text{——}O \quad CO\text{——}O \\ CH_2.CH_2.C:C.CH_2.CH_2 \end{matrix}$ s. Dibutolacton, *Hptw. Bd. I, S. 786.*

2c. I-α-Furylbuten(I)-on(3)-Säure(4), α-Furfuralbrenztraubensäure $C_8H_6O_4 = C_4H_3O.CH:CH.CO.CO_2H$. *B.* Beim 10 stdg. Erhitzen von je 1 Thl. Furfurol (S. 517) und Brenztraubensäure mit 3 Thln. Eisessig auf dem Wasserbade (Röhmer, *B.* **31**, 281). — Hellgelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 110° (unter Braunfärbung). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton.

Aethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_7H_5O_2.CO.O.C_2H_5$. *B.* Beim 6-stdg. Erhitzen der Säure mit absolutem Alkohol im Rohre auf 100° (R., *B.* **31**, 281). — Hellgelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 44—45°. Leicht löslich.

2d. 3-α-Furyl-2,2-Dimethylpropanol(3)-Säure(I) $C_9H_{12}O_4 = C_4H_3O.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des 1-Furyl-2,2-Dimethylpropandiols(1,3) (S. 502) (Lindauer, *M.* **21**, 75). — Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 188°. — $Na.C_9H_{11}O_4$ (Dain, *Ж.* **29**, 666; *C.* **1898** I, 884). — $Ca(C_9H_{11}O_4)_2 + 3,5H_2O$ (D.). — $Ba(C_9H_{11}O_4)_2$. Unlöslich in Wasser (L.).

Aethylester $C_{11}H_{16}O_4 = C_9H_{11}O_4(C_2H_5)$. *B.* Die Mischung von 95 g α-Bromisobuttersäureester und 50 g Furfurol (S. 517) lässt man auf granulirtes Zink tropfen, füllt den Apparat mit CO_2 und destillirt nach 10-tägigem Stehen. Der Ester scheidet sich hauptsächlich aus der Fraction vom Kp: 267—277° in Blättchen aus (D., *Ж.* **29**, 666—671; *C.* **1898** I, 884). — Sublimirt bei 293—296°, ohne zu schmelzen, in Nädelchen.

3. *α-Furfuralacetessigsäure, I-Furyl-2-Methylsäurebuten(I)-on(3) $C_9H_8O_4 = CH_3.CO.C(:CH.C_4H_3O).CO_2H$ (*S. 713–714*).

*Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_4H_3O.CH:C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$ (*S. 713—714*). *B.* Aus äquivalenten Mengen Furfurol (S. 517) und Acetessigester durch Piperidin bei niederer Temperatur (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 734). — Schmelzp.: 62°.

S. 714, Z. 5 v. o. statt: „Furfuramino....“ *lies:* „Furfuraluramido....“.

Oximanhydrid, Furfuralmethylisoxazolon $C_9H_7O_3N = \begin{matrix} & N.O.CO & \\ H_3C.C & & C:CH.C_4H_3O \end{matrix}$. *B.* Aus Acetessigesteroxim und Furfurol (S. 517) in Gegenwart von Eisessig (SCHIFF, BETTI, *B.* **30**, 1340). — Grünlichgelb. Schmelzp.: 112—113°. Ziemlich leicht löslich (unter geringer Zersetzung). Lösung in Wasser gelb, in Alkohol roth mit grünem Reflex, in Aether roth und grün fluorescirend.

S. 714, Z. 12 v. o. die Structurformel muss lauten: „$C_4H_3O.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$“.

S. 714, Z. 13 v. o. statt: „*347*“ *lies:* „*351*“.

5. *Säuren $C_{10}H_{10}O_4$ (*S. 714*).

2) **δ-Furfuralävulinsäure, 1-α-Furylhexen(1)-on(3)-Säure(6)* $C_4H_3O.CH:CH.CO.C_2H_4.CO_2H$ (*S. 714, Z. 24 v. o.*). Beim Abdampfen mit conc. Salzsäure + Alkohol entsteht Dekandion(4,7)-disäure $C_{10}H_{14}O_6$.

S. 714, Z. 24 v. o. hinter: „*Lävulinsäure*“ *schalte ein:* „, *Furfurol*“.

5a. 1-α-Furylhexadiën(1,3)-on(5)-Säure(6) $C_{10}H_8O_4 = C_4H_3O.CH:CH.CH:CH.CO.CO_2H$.

B. Durch 10-stdg. Kochen von je 1 Thl. Furfuracroleïn (S. 520) und Brenztraubensäure mit 3 Thln. Eisessig (RÖHMER, *B.* **31**, 285). — Gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol).

5b. 1-Methyl-3-α-Furylcyclohexen(6)-on(5)-Carbonsäure(4) $C_{12}H_{12}O_4 = C_4H_3O.CH\genfrac{}{}{0pt}{}{<CH(CO_2H).CO>}{<CH_2—C(CH_3)>}CH$.

Aethylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_{12}H_{11}O_4(C_2H_5)$. *B.* Entsteht, wenn ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Furfurol (S. 517), 2 Mol.-Gew. Acetessigester und etwas Piperidin, nachdem es fest geworden ist, längere Zeit steht, ohne dass das Piperidin entfernt wird; das flüssig gewordene Product wird ausgewaschen und im Vacuum destillirt (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 246). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72°. Kp_9: 194°. Färbt sich nicht in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$.

Oxim des Aethylesters $C_{14}H_{17}O_4N = C_{14}H_{16}O_3:N.OH$. Schmelzp.: 110—112° (aus Aether-Alkohol). Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether und Ligroïn (KN., *A.* **303**, 246).

6a. 2-α-Furomethyl-4-α-Furylbuten(3)-Säure (1) $C_{13}H_{12}O_4 = C_4H_3O.CH:CH.CH(CO_2H).CH_2.C_4H_3O$.

B. Aus Difurfuralpropionsäure (s. u.) durch Natriumamalgam (FICHTER, SCHEUERMANN, *B.* **34**, 1632). — Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 66—67°.

6b. 1,4-Di-α-Furyl-2-Methylsäurebutadiën(1,3), Difurfuralpropionsäure

$C_{13}H_{10}O_4 = C_4H_3O.CH:CH.C(CO_2H):CH.C_4H_3O$. *B.* Je 1 Mol.-Gew. Furfurol (S. 517), Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid werden 24 Stunden auf 105—110° erhitzt (FICHTER, SCHEUERMANN, *B.* **34**, 1631). — Gelbe Blättchen aus Aceton. Schmelzp.: 195—197°. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht 2-α-Furomethyl-4-α-Furylbuten(3)-Säure(1) (s. o.). — $Mg(C_{13}H_9O_4)_2 + 8H_2O$. — $Ba(C_{13}H_9O_4)_2 + 6H_2O$.

G. *Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff (*S. 714—720*).

Vor 1. Tetrahydrofurandicarbonsäure(2,5) $C_6H_8O_5 = \begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ HO_2C.CH.O.CH.CO_2H \end{matrix}$.

B. Ein Gemisch zweier stereoisomerer Modificationen der Säure entsteht beim Erhitzen einer wässerigen Lösung des Lactons der 2,5-Dimethylsäurehexandiol(2,5)-disäure (LEAN, *Soc.* **77**, 110). Durch Krystallisation aus Wasser lässt sich dasselbe in die Componenten zerlegen. Zuerst krystallisirt die α-Säure. Die beiden isomeren Formen entstehen auch aus γ-Dihydrofurfuran-α,α′-Dicarbonsäure (S. 511) durch Reduction mit Natriumamalgam (HILL, WHEELER, *Am.* **25**, 482).

a) α-Modification. Krystalle. Schmelzp.: 123—125°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether (L.). — $Ag_2.C_6H_6O_5$.

b) β-Modification. *B.* Krystallisirt in Form ihres Hydrates $C_6H_8O_5 + H_2O$ (s. u.) aus den Mutterlaugen der α-Säure; die wasserfreie Säure entsteht aus dem Hydrat bei langem Stehen über Schwefelsäure (L., *Soc.* **77**, 115). Schmelzp. 93—95°. — $Ag_2.C_6H_6O_5$.

Hydrat der β-Modification $C_6H_{10}O_6 = C_6H_8O_5 + H_2O$. Weisses Krystallpulver. Schmelzp.: 63—64° (aus conc. Salzsäure krystallisirt) (L., *Soc.* **77**, 114).

2,3-Dibromtetrahydrofurandicarbonsäure(2,5) $C_6H_6O_5Br_2$ = CHBr.CH_2 / HO_2C.CBr.O.CH.CO_2H. *B.* Aus γ-Dihydrofurfurandicarbonsäure (s. u.) und Brom in Eisessig (Hill, Wheeler, *Am.* **25**, 484). — Krystalle (aus Aether + Ligroïn), welche nicht ganz rein erhalten wurden. Zersetzt sich langsam beim Stehen, schneller in Lösung, momentan beim Erhitzen auf ca. 200°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol unter Zersetzung, schwer in Aether, unlöslich in Benzol. Bei Einwirkung von Alkali entsteht keine Brenzschleimsäure.

3,4-Dibromtetrahydrofurandicarbonsäure(2,5) $C_6H_6O_5Br_2$ = CHBr.CHBr / HO_2C.CH.O.CH.CO_2H. a) α-Modification. *B.* Aus α-Dihydrofurfuran-α,α'-Dicarbonsäure (s. u.) mit Bromdampf oder Bromwasser (H., Wh., *Am.* **25**, 471). — Vierseitige Prismen (aus Wasser) mit 1 Mol. Krystallwasser. Schmelzpunkt der wasserhaltigen Verbindung: 112—113° (uncorr.), der wasserfreien: 147—148° (corr.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heissem Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Zersetzt sich mit Alkalien unter Bildung von Brenzschleimsäure.

b) β-Modification. *B.* Aus der β-Dihydrofurfuran-α,α'-Dicarbonsäure (S. 512) durch Brom in wässeriger Lösung (H., Wh., *Am.* **25**, 478). — Vierseitige Prismen (aus Wasser) mit 2 Mol. H_2O. Zersetzt sich bei 213—214° (corr.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Durch Alkali erfolgt Zersetzung unter Bildung von Brenzschleimsäure (S. 503).

Vor I. Säuren $C_6H_6O_5$.

1) ***2,3-Dihydrofurandicarbonsäure(2,5), γ-Dihydrofuran-α,α'-Dicarbonsäure*** $H_2C.CH.CO_2H$ / | >O / $HC:C.CO_2H$. *B.* Aus der β-Säure (S. 512) durch längeres Kochen mit Alkali (Hill, Wheeler, *Am.* **25**, 480). — *Darst.* Man reducirt Dehydroschleimsäure (S. 512) mit 3%igem Natriumamalgam und kocht die nach 24 Stunden vom Quecksilber abgegossene und filtrirte Lösung in einer Silberflasche 16 Stunden am Rückflusskühler. Die Flüssigkeit wird angesäuert und ausgeäthert (H., Wh.). — Platten aus Wasser. Zersetzt sich bei ca. 194° (uncorr.), ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform und Benzol. Löst sich in 200 Thln. siedendem Aether. Bei der Oxydation mit HNO_3 und $KMnO_4$ entsteht Oxalsäure neben wenig Dehydroschleimsäure. Die Säure ist durch viel Natriumamalgam reducirbar unter Bildung der beiden stereoisomeren Tetrahydrofurfuran-α,α-Dicarbonsäuren (S. 510—511). Bei Einwirkung von Brom entsteht 2,3-Dibromtetrahydrofurandicarbonsäure(2,5) (s. o.).

2) ***2,5-Dihydrofurandicarbonsäure(2,5)*** $HC.CH.CO_2H$ / ‖ >O / $HC.CH.CO_2H$. a) cis-Form, α-Dihydrofurfuran-α,α'-Dicarbonsäure (im Hptw. Bd. I, S. 773 als „α-Oxymuconsäure" behandelt). *B.* Durch Reduction der Dehydroschleimsäure (S. 512) mit Natriumamalgam (Hill, Wheeler, *Am.* **25**, 466; vgl. Seelig, *B.* **12**, 1085; Schrötter, *M.* **9**, 444). — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 149—150° (corr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Chloroform, unlöslich in Benzol. Krystallisirt aus Wasser in Platten. Wird durch Natriumamalgam nicht angegriffen. HNO_3 oder $KMnO_4$ oxydirt zu Dehydroschleimsäure und Oxalsäure. Bromdampf wirkt ein unter Bildung eines Dibromids [s. oben 3,4-Dibromtetrahydrofurandicarbonsäure(2,5) sub a], Chlor unter Bildung von 4-Chlor-3-Oxytetrahydrofurandicarbonsäure(2,5) (S. 516 sub a). — $Ca.C_6H_4O_5 + 1^1/_2H_2O$. Zerfliesslich. — $Ba.C_6H_4O_5$. Krystallisirt mit $4,5H_2O$ in Platten, beim Abkühlen der heissen Lösung als Krystallpulver mit $2H_2O$. Die gesättigte wässerige Lösung enthält bei 18° 0,20% wasserfreies Salz. — $Pb.C_6H_4O_5 + 2H_2O$. Undurchsichtige Nadeln, welche beim Stehen in durchsichtige Platten übergehen. Es lösen sich vom wasserfreiem Salz in Wasser bei 20° 0,046%, bei 99,5° 1,03%. — $Ag_2.C_6H_4O_5 + ^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Kann nicht unzersetzt entwässert werden. Verpufft bei etwa 200°.

b) trans-Form, β-Dihydrofuran-α,α'-Dicarbonsäure (im Hptw. Bd. I, S. 773 als „β-Oxymuconsäure" behandelt). *B.* Aus der entsprechenden α-Säure (S. 511) durch Einwirkung von Alkali (H., Wh., *Am.* **25**, 474). — *Darst.* Man suspendirt Dehydroschleimsäure in 10 Thln. Wasser, löst durch Zusatz von Na_2CO_3 und fügt 30 Thle. 3%iges Natriumamalgam hinzu. Nach Beendigung der Reaction kocht man einige Minuten, säuert an und extrahirt mit Aether. Die Säure wird isolirt mit Hülfe ihres Bleisalzes (H., Wh.; vgl. Seelig, *B.* **12**, 1085). — Krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. H_2O; das bei 100° entweicht. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 178—179° (corr.) und ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Bei langem Kochen mit Natronlauge geht sie in die γ-Modification (S. 511, Nr. 1) über. HNO_3 und $KMnO_4$ oxydiren zu Dehydroschleimsäure und Oxalsäure. Mit Brom entsteht ein Dibromid [s. 3,4-Dibromtetrahydrofurandicarbonsäure(2,5), S. 511, sub b], mit Chlor 4-Chlor-3-Oxytetrahydrofurandicarbonsäure (S. 516 sub b). — $Ca.C_6H_4O_5 + 2^1/_2H_2O$ (H., Wh.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_6H_4O_5 + 1^1/_2H_2O$ (S.). — $Ba.C_6H_4O_5 + 1^1/_2H_2O$. Die wässerige Lösung enthält bei 20° 1,40% wasserfreies Salz. — $Pb.C_6H_4O_5 + H_2O$. Rhombische Platten aus Wasser, welche bei 195° die Hälfte ihres Wassers verlieren und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Die wässerige Lösung enthält bei 20° 0,012%, bei 99,5° 0,027% wasserfreies Salz. — $Ag_2.C_6H_4O_5$.

I. *Säuren $C_6H_4O_5$ (*S. 714—715*).

1) ***Dehydroschleimsäure, Furandicarbonsäure(2,5)*** $\begin{matrix}CH.CH\\ HO_2C.\ddot{C}.O.\ddot{C}.CO_2H\end{matrix}$ (*S. 714—715*). *Darst.* Man löst saures zuckersaures Kalium (Hptw. Bd. I, S. 852) in der 4—5-fachen Menge Bromwasserstoffsäure (D: 1,56) und kocht die Lösung 16 Stunden am Rückflusskühler; aus dem Reactionsproduct isolirt man die Säure durch Kochen mit Wasser und $CaCO_3$ als Calciumsalz (Hill, Phelps, Hale, *Am.* **25**, 445; vgl. Hi., *B.* **32**, 1221). Ein Gemisch von 50 g Schleimsäure (Spl. Bd. I, S. 437) mit 100 g conc. Schwefelsäure wird 40 Minuten auf 133—137° erhitzt, die schwarze Lösung mit 200 ccm Wasser verdünnt und 10 Minuten im Wasserbade erhitzt; nach mehrstündigem Stehen filtrirt man den Niederschlag, wäscht mit kaltem Wasser, schlämmt in 800 ccm siedendem Wasser auf, übersättigt mit festem Baryumcarbonat, wäscht das Baryumsalz mit Wasser, zerlegt mit Salzsäure, wäscht den Niederschlag mit Wasser, löst in Ammoniak, kocht mit Thierkohle und fällt mit Salzsäure; Ausbeute: 12 g (Yoder, Tollens, *B.* **34**, 3447). — Die gesättigte, wässerige Lösung enthält bei 18° 0,10%. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht als primäres Product die α-Dihydrofuran-α,α'-Dicarbonsäure (S. 511), daneben infolge einer umwandelnden Wirkung des freien Alkalis die β- (s. o.) bezw. γ-Dihydrofuran-α,α'-Dicarbonsäure (S. 511) (Hi., Wheeler, *Am.* **25**, 442, 466). Bei der Einwirkung von 4 Mol.-Gew. Brom auf die wässerige Lösung des Kaliumsalzes entsteht Dibrombernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 287), in Gegenwart von überschüssigem Kaliumcarbonat aber ausschliesslich Dibromfurantetrabromid (S. 499). Durch Jod entsteht in der Wärme 2,5-Dijodfuran (S. 499). Giebt beim Erhitzen mit Isatin (Spl. Bd. II, S. 942) und Schwefelsäure auf 145—155° eine violettblaue Lösung. — $(NH_4)_2C_6H_2O_5$. Rhombische Tafeln oder längliche Sechsecke (Y., T.). — $Na_2.C_6H_2O_5 + 4H_2O$. Nadeln (Y., T.). — $K_2.C_6H_2O_5 + 1^1/_2$ (oder 2)H_2O. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (Y., T.). — $K_2.C_6H_2O_5 + H_2O$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol) (H., P.). — $Mg.C_6H_2O_5 + 6H_2O$. Krystalle (Y., T.). — Calciumsalz. Die gesättigte wässerige Lösung enthält bei 18° 3,93%. Die Löslichkeit ist bei Siedetemperatur etwa doppelt so gross (Hi., P.). — $Sr.C_6H_2O_5 + 6H_2O$. Meist länglich oktaëdrische Krystalle (Y., T.). — Baryumsalz. Die gesättigte wässerige Lösung enthält bei 18° 0,91% (Hi., P.). — $Cd.C_6H_2O_5 + 4$ (oder $4^1/_2$) H_2O. Mikroskopische Rhombenblättchen (Y., T.). — $Pb.C_6H_2O_5$. Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (Y., T.). — $Cu.C_6H_2O_5 + 2^1/_2$ (oder 3) H_2O. Durch Fällen einer kalten Lösung des Natriumsalzes mit Kupfervitriol. Krystallinischer Niederschlag (Y., T.). — $Cu.C_6H_2O_5 + Cu(OH)_2 + 3H_2O$. Durch Eintropfen einer Lösung des Natriumsalzes in heisse Kupfervitriollösung. Weissbläulicher Niederschlag (Y., T.). Durch Erhitzen der Kupfersalze bildet sich, unter Auftreten eines rosenartigen Geruches, neben öligen Producten eine kleine Menge Brenzschleimsäure (S. 503).

Monomethylester $C_7H_6O_5 = C_6H_3O_5(CH_3)$. *B.* Aus dem Dimethylester (s. u.) durch KOH in methylalkoholischer Lösung (Hill, Phelps, Hale, *Am.* **25**, 452). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 201—202° (corr.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol.

***Dimethylester** $C_8H_8O_5 = C_6H_2O_5(CH_3)_2$ (*S. 715*). *B.* Durch 3-stdg. Einleiten von HCl-Gas zu einer gelinde erwärmten Lösung von 8 g Säure in 130 g Methylalkohol (Yoder, Tollens, *B.* **34**, 3453). — Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.: 112°. Kp_{15}: 154—156° (Y., T.). Schmelzp.: 109—110° (corr.) (Hi., Ph., Ha., *Am.* **25**, 452).

Monoäthylester $C_8H_8O_5 = C_6H_3O_5(C_2H_5)$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. u.) und KOH in alkoholischer Lösung (Hi., Ph., Ha., *Am.* **25**, 453). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 148—149° (corr.).

Diäthylester* $C_{10}H_{12}O_5 = C_6H_2O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 715*). *B.* Durch viertägiges Einleiten von HCl-Gas in eine erwärmte, alkoholische Suspension der Säure (Y., T., *B.* **34, 3453). — Kp_{15}: 167—168°.

Dipropylester $C_{12}H_{16}O_5 = C_6H_2O_5(C_3H_7)_2$. a) ***Di-n-propylester.*** Krystalle (aus wenig Propylalkohol). Schmelzp.: 21—21,5°. Kp_{15}: 177—178° (Y., T., *B.* **34**, 3454).

b) ***Diisopropylester.*** Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 42—42,5°. Kp_{13}: 156° bis 159° (Y., T., *B.* **34**, 3454).

Dibutylester $C_{14}H_{20}O_5 = C_6H_2O_5(C_4H_9)_2$. a) ***Di-n-butylester.*** Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 37—38°. Kp_{13}: 186—190° (Y., T., *B.* **34**, 3455).

b) ***Diisobutylester.*** Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 88°. Kp_{18}: 172—174° (Y., T., *B.* **34**, 3455).

Diisoamylester $C_{16}H_{24}O_5 = C_6H_2O_5(C_5H_{11})_2$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 37,5°. Kp_{18}: 207—211° (Y., T., *B.* **34**, 3456).

Dehydroschleimsäureanhydrid $C_{12}H_4O_8$ (?). *B.* Aus dem Diacetanhydrid (s. u.) durch Erhitzen auf 150° unter vermindertem Druck (Hill, Phelps, Hale, *Am.* **25**, 454). — Zersetzt sich beim Erhitzen. Ist unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sublimirt unter vermindertem Druck bei hohem Erhitzen. Wird durch heisses Wasser nur langsam angegriffen, leicht aber durch heisse Alkalien.

Dehydroschleimsäurediacetanhydrid $C_{10}H_8O_7 = C_4H_2O(CO.O.CO.CH_3)_2$. *B.* Aus Dehydroschleimsäure und Acetanhydrid beim Erhitzen (Hi., Ph., Ha., *Am.* **25**, 454). — Blättchen (aus Benzol oder Aceton). Zersetzt sich bei ca. 150° unter Bildung von Acetanhydrid. Ziemlich löslich in heissem Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer in Aether.

Dehydroschleimsäuremonoamid $C_6H_5O_4N = HO_2C.C_4H_2O.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Monoäthylester (s. o.) durch NH_3 (Hill, Phelps, Hale, *Am.* **25**, 453). — Schmelzp.: 280—281° (corr.).

Dehydroschleimsäuredianilid $C_{18}H_{14}O_3N_2 = C_6H_2O_3(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dehydroschleimsäurechlorid (Hptw. Bd. III, S. 715) und Anilin in ätherischer Lösung (Hi., Ph., Ha., *Am.* **25**, 453). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 227—228° (corr.). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn.

2) ***Furandicarbonsäure(2,4)*** $\begin{matrix} HO_2C.C & CH \\ \ddot{} & \ddot{} \\ HC.O.C.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch 20 Minuten langes Kochen von 5 g Bromcumalinsäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 774) mit 10 g Kali + 20 g Wasser (Feist, *B.* **34**, 1994). — Blättchen mit $1 H_2O$ aus Wasser. Schmelzp.: 266°. Sublimirbar. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig, schwer in Aether und Ligroïn. — $Ca.C_6H_2O_5 + 3 H_2O$. Nädelchen. — $Ba.C_6H_2O_5 + 4 H_2O$. Nadeln. — $Ag_2.C_6H_2O_5$. Feinkrystallinischer Niederschlag. Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt.

Dimethylester $C_8H_8O_5 = C_4H_2O(CO_2.CH_3)_2$. Prismen aus Methylalkohol. Schmelzpunkt: 109—110° (F., *B.* **34**, 1995).

2. *Säuren $C_8H_8O_5$ (*S. 715—718*).

1) *** ***2,5-Carbopyrotritarsäure, 3,4-Dimethylfurandicarbonsäure(2,5)*** $\begin{matrix} CH_3.C \text{—} C.CH_3 \\ \ddot{} \quad \ddot{} \\ HO_2C.C.O.C.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 715—716*). ***Diäthylester** $C_{12}H_{16}O_5 = C_8H_6O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 716*). *B.* Neben Benzoësäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 725) bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf das Dibenzoylderivat der Diënolform des Diacetbernsteinsäureesters (Spl. Bd. II, S. 724) (Paal, Härtel, *B.* **30**, 1995).

2) *** ***Isocarbopyrotritarsäure, Diacetbernsteinsäureanhydrid*** $C_8H_8O_5 = \begin{matrix} CH_3.C:C(CO_2H).C:C(OH).CH_3 \\ O \text{———} CO \end{matrix}$ (*S. 716—717*). *Darst.* Die Lösung von 20 g des Aethylesters (s. u.) in 130 ccm 20%iger Natronlauge wird 7 Minuten gekocht, abgekühlt und in 400 ccm eiskalte, verdünnte Schwefelsäure (D: 1,5) eingetragen; der Niederschlag wird auf Thon, dann bei 120° getrocknet (Knorr, *A.* **303**, 135). — Spaltet sich beim Destilliren in CO_2 und α-2-Acetylangelicalacton (Spl. Bd. I, S. 319).

***Aethylester** $C_{10}H_{12}O_5 = C_8H_7O_5.C_2H_5$ (*S. 716*). *Darst.* 100 g Diacetbernsteinsäureester (Spl. Bd. I, S. 417—418) werden unter Durchleiten von Wasserstoff auf 210—215°

erhitzt, bis kein Alkohol mehr destillirt; die Schmelze wird dann aus 200 ccm absolutem Alkohol und 150 ccm Wasser umkrystallisirt (K., *A.* **303**, 135).

S. 717, Z. 7 v. o. statt: „**Bis-Phenylmethylisoxazolon**" *lies:* „**Bis-Methylisoxazolon**".

4) ***α-Furomethylmalonsäure*** $C_4H_3O.CH_2.C(CO_2H)_2$ (*S. 717—718*) (*im Hptw. „Furylmalonsäure" genannt*). **Diäthylester** $C_{12}H_{16}O_5 = C_4H_3O.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol + conc. Schwefelsäure (SANDELIN, *B.* **33**, 490). — Lichtgelbes Oel von schwachem Fruchtgeruch. Kp_{83}: 171—173°. Kp_{760}: 265—267° (unter geringer Zersetzung).

5) ***2-Methylfurancarbonsäure(3)-Essigsäure(4)*** $\begin{matrix} CH_3.C - C.CO_2H \\ HC.O.C.CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei der Verseifung ihres Diäthylesters (s. u.) mit Alkali (FEIST, MOLZ, *B.* **32**, 1767; F., *B.* **35**, 1549). — Nadeln. Schmelzp.: 196,5°. Sehr leicht löslich in absolutem, ziemlich leicht in verdünntem Alkohol, schwer in Wasser. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, sowie beim Kochen mit Wasser in 2,4-Dimethylfurancarbonsäure(3) (S. 507) über. — $Ba.C_8H_6O_5$. Warzen. In heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ag_2.C_8H_6O_5$. — $Ag.C_8H_7O_5 + H_2O$. Weisser Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser.

3-Monoäthylester $C_{10}H_{12}O_5 = \begin{matrix} CH_3.C - C.CO_2.C_2H_5 \\ HC.O.C.CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch partielle Verseifung des Diäthylesters (s. u.) mit wässerigem Kali (F., M., *B.* **32**, 1768; F., *B.* **35**, 1550). — Trikline (RIVA) Krystalle. Schmelzp.: 109°. Ziemlich leicht löslich in Aether. Geht beim Erhitzen in den Aethylester der 2,4-Dimethylfurancarbonsäure(3) (S. 507) über. — $Ag.C_{10}H_{11}O_5$.

Diäthylester $C_{12}H_{16}O_5 = \begin{matrix} CH_3.C - C.CO_2.C_2H_5 \\ HC.O.C.CH_2.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von NH_3 auf ein Gemisch von Acetondicarbonsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 375) und Monochloraceton (Spl. Bd. I, S. 502), neben geringen Mengen eines Pyrrolderivats (F., M., *B.* **32**, 1766; F., *B.* **35**, 1539, 1548). — Oel. Kp_{20}: 168°.

6) ***α-Furylbernsteinsäure*** $HO_2C.CH(C_4H_3O).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen des Halbnitrils (s. u.) mit Kalilauge (SANDELIN, *B.* **31**, 1120; **33**, 488). — Kugelige Gebilde aus Wasser. Schmelzp.: 154° (unter Aufbrausen). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol und $CHCl_3$. Zersetzt sich beim längeren Erhitzen auf 100° oder Kochen in wässeriger Lösung. Beim Destilliren im Vacuum entsteht Furylpropionsäure (S. 507). — $K_2.C_8H_6O_5$. Undeutlich krystallinische Masse. — $Ag_2.C_8H_6O_5$. Lichtempfindlicher, gelatinöser Niederschlag. Wird von heissem Wasser zersetzt.

Dimethylester $C_{10}H_{12}O_5 = CH_3O.OC.CH(C_4H_3O).CH_2.CO.O.CH_3$. Gelbliches Oel. Kp_{30}: 162—163° (S.).

Diäthylester $C_{12}H_{16}O_5 = C_2H_5O.OC.CH(C_4H_3O).CH_2.CO.O.C_2H_5$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{79}: 199,5—200° (S.).

Monamid $C_8H_9O_4N = C_4H_3O.CH(CO.NH_2).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Lösen des Halbnitrils (s. u.) in heissem Wasser (SANDELIN, *B.* **33**, 488). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 155°. Unlöslich in Aether und Benzol.

Diamid $C_8H_{10}O_3N_2 = C_4H_3O.CH(CO.NH_2).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Ammoniak auf den Dimethylester (s. o.) (S., *B.* **33**, 488). — Blättchen (aus Wasser), die oberhalb 220° unter Zersetzung schmelzen. Kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Anil $C_{14}H_{11}O_3N = \begin{matrix} C_4H_3O.CH.CO \\ CH_2.CO \end{matrix} > N.C_6H_5$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen der Säure mit Anilin auf 150—160° (S., *B.* **31**, 1121). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 152,5°. Sehr wenig löslich in Wasser.

Halbnitril, 3-α-Furylbutannitril(4)-Säure(1) $C_8H_7O_3N = C_4H_3O.CH(CN).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch 24-stdg. Einwirkung von 2 Mol.-Gew. KCN auf 1 Mol.-Gew. α-Furfuralmalonester (S. 515) in wässerig-alkoholischer Lösung (S., *B.* **33**, 487). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 109°. Löslich in Wasser, unlöslich in Ligroïn. Durch Erwärmen mit Kalilauge entsteht Furylbernsteinsäure. Beim Lösen in heissem Wasser bildet sich Furylbernsteinsäuremonamid (s. o.).

Aethylester des Halbnitrils $C_{10}H_{11}O_3N = C_4H_3O.CH(CN).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch 7-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen α-Furfuralmalonester (S. 515) und Cyankalium in

alkoholisch-wässeriger Lösung auf 60° (S., *B.* **33**, 487). — Oel. Kp_{33}: 174,5°. Bräunt sich bald.

Furylbernsteinsäuredihydrazid $C_8H_{12}O_3N_4 = C_4H_3O.CH(CO.NH.NH_2).CH_2.CO.NH.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Diäthylester (S. 514) (S., *B.* **33**, 489). — Pulver (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 159—161°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Dibenzalverbindung des Furylbernsteinsäurehydrazids $C_{22}H_{20}O_3N_4 = C_4H_3O.CH(CO.NH.N:CH.C_6H_5).CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 199° bis 200° (S., *B.* **33**, 489).

3. *α-Furfuralmalonsäure $C_8H_6O_5 = C_4H_3O.CH:CH(CO_2H)_2$ (*S. 718*). *B.* Durch Erwärmen von Furfurol (S. 517) mit Malonsäure und 2 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak (Knoevenagel, *B.* **31**, 2614).

*Diäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_8H_4O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 718*). *Darst.* Durch 7-stdg. Erwärmen molekularer Mengen Furfurol (S. 517) und Malonester unter allmählicher Zugabe von 25 Tropfen Piperidin (K., *B.* **31**, 2595). — Schmelzp.: 42°. Kp_{29}: 196—197° (Sandelin, *B.* **31**, 1119). Durch Erhitzen mit Cyankaliumlösung entsteht der Aethylester der 3-α-Furylbutannitril(4)-Säure(1) (S. 514) bezw. bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. KCN diese Säure selbst (S. 514) (S., *B.* **33**, 487).

Carbonylderivat des Diamids, Furfuralbarbitursäure $C_9H_6O_4N_2 = CO(NH.CO)_2C:CH.C_4H_3O$. *B.* Durch Zufügen von Furfurol (S. 517) zu einer heissen, wässerigen Barbitursäurelösung (Conrad, Reinbach, *B.* **34**, 1343). — Gelbes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 280°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig.

Halbnitril der Furfuralmalonsäure, β-Furyl-α-Cyanacyrlsäure $C_4H_3O.CH:C(CN).CO_2H$ *s. S. 508.*

S. 718, Z. 28 v. o. statt: „$C_8H_4N_3O$" lies: „$C_8H_4ON_2$".

4. *Säuren $C_9H_{10}O_5$ (*S. 718—719*).

2) ***α-Furomethylbernsteinsäure*** $C_4H_3O.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Furomethyl-2-Methylsäurebutandisäure (S. 517) auf 155—160° (Sandelin, *B.* **33**, 491). Durch Reduction von α-Furfuralbernsteinsäure (s. u.) mit Natriumamalgam (Fichter, Scheuermann, *B.* **34**, 1629). — Blättchen. Schmelzp.: 139,5—140° (S.); 141—142° (F., Sch.). Unlöslich in Ligroïn, Benzol und Chloroform.

Diäthylester $C_{13}H_{18}O_5 = C_4H_3O.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Lichtgelbes Oel. Kp_{67}: 213,5—215° (S., *B.* **33**, 491).

3) ***3-α-Furylpentandisäure, s-α-Furylglutarsäure*** $C_4H_3O.CH(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Bei der Spaltung von Furfuralbisacetessigester (S. 517) durch starke Alkalien (Knoevenagel, *B.* **35**, 393). Aus Furyldihydroresorcin (S. 521) durch Alkali-Hypochlorit oder -Hypobromit (Vorländer, Kohlmann, *A.* **322**, 245 Anm.). — Krystalle (aus Benzol + Essigester). Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigsäure, unlöslich in Benzol und Chloroform.

4a. α-Furfuralbernsteinsäure, Furylitaconsäure $C_9H_8O_5 = CO_2H.C(:CH.C_4H_3O).CH_2.CO_2H$. *B.* Neben Difurfuralbernsteinsäure (S. 516) aus Bernsteinsäureester, Furfurol (S. 517) und Natriumäthylat (Fichter, Scheuermann, *B.* **34**, 1629). — Nadeln (aus heissem Wasser), die sich zwischen 205° und 215° zersetzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, sehr wenig in Chloroform. Wird durch Natriumamalgam zur α-Furylbernsteinsäure (S. 514) reducirt. — $Ca.C_9H_6O_5 + 4H_2O$. — $Ba.C_9H_6O_5 + H_2O$. — $Ag_2.C_9H_6O_5$.

5. *Säuren $C_{10}H_8O_5$ (*S. 719*).

2) ***5-α-Furyl-2-Methylsäurepentadiën(2,4)-Säure(1)*** $C_4H_3O.CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$. Diäthylester $C_{14}H_{16}O_5 = C_4H_3O.CH:CH.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von je 1 Thl. Furfuracroleïn (S. 520) und Malonsäurediäthylester mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid (Röhmer, *B.* **31**, 284). — Hellgelbes Oel. Kp_{33}: 210—211°. Unlöslich in Wasser. Mit Alkohol, Aether und Aceton mischbar.

5a. 2-α-Furylcyclohexandion(4,6)-Carbonsäure(1) $C_{11}H_{10}O_5 = C_4H_3O.CH<{CH(CO_2H).CO \atop CH_2 \quad CO}>CH_2$. Aethylester $C_{13}H_{14}O_5 = C_{11}H_9O_5(C_2H_5)$. *B.* Aus

Furfuralaceton (S. 521) und Natriummalonsäureester (VORLÄNDER, *A.* **294**, 299). — Krystalle. Schmelzp.: 102°.

6a. 2-Methyl-4-Phenylfurandicarbonsäure(3,5) $C_{13}H_{10}O_5 = \frac{HO_2C.C—C.C_6H_5}{H_3C.C.O.C.CO_2H}$.

B. Durch Lösen von 1 g 3-Brom-4-Phenyl-6-Methyl-1,2-Pyron-5-Carbonsäureäthylester in 40%iger Kalilauge und Erwärmen, bis die Rosafarbe der Lösung in Hellbraun übergegangen ist (BUCHNER, SCHRÖDER, *B.* **35**, 788). — Nadeln aus Aether. Zersetzt sich bei 224°. Entfärbt Sodapermanganat momentan.

S. 719, Z. 16 v. u. Das + Zeichen ist zu streichen.

8a. Tetrahydrofurandibenzoësäure $C_{18}H_{16}O_5 = \frac{CH_2—CH_2}{CO_2H.C_6H_4.CH.O.CH.C_6H_4.CO_2H}$

s. Spl. Bd. II, S. 1182—1183.

H. *Säuren mit sechs und sieben Atomen Sauerstoff (*S. 720*).

Vor 1. 3-Oxytetrahydrofurandicarbonsäure(2,5) $C_6H_8O_6 = \frac{CH_2—CH.OH}{HO_2C.CH.O.CH.CO_2H}$.

4-Chlor-3-Oxytetrahydrofurandicarbonsäure(2,5) $C_6H_7O_6Cl = \frac{CHCl.CH.OH}{HO_2C.CH.O.CH.CO_2H}$. a) α-Modification. *B.* Aus der α-Dihydrofuran-α,α'-Dicarbonsäure (S. 511) und Chlor in wässeriger Lösung (HILL, WHEELER, *Am.* **25**, 473). — Vierseitige Prismen (aus Wasser oder Aether + Ligroïn). Zersetzt sich bei 209—210° (corr.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn.

b) β-Modification (stereoisomer mit der α-Modification). *B.* Aus β-Dihydrofuran-α,α'-Dicarbonsäure (S. 512) und Chlor in wässeriger Lösung (H., WH., *Am.* **25**, 480). — Prismen (aus Wasser oder Aether). Krystallisirt aus Wasser mit $1^1/_2$ Mol. H_2O. Schmelzp.: 95° (wasserhaltig).

S. 720, Z. 5 v. o. die Structurformel muss lauten: „$C_4H_3O.CH(O.C_2H_5).CH(CO_2H)_2$".

S. 720, Z. 9 v. o. statt: „$C_{10}H_{20}O_6$" lies: „$C_{10}H_{10}O_6$".

2a. Di-α-furyläthan-α',α'-Dicarbonsäure, Aethylendibrenzschleimsäure $C_{12}H_{10}O_6 = \frac{CH.CH \quad\quad CH.CH}{CO_2H.C.O.C.CH_2.CH_2.C.O.C.CO_2H}$. *B.* Aus dem Aethylendifurfurol (S. 520) durch Oxydation mit Silberoxyd (FENTON, GOSTLING, *Soc.* **79**, 814). — Prismen (aus Alkohol + Toluol). Schmelzp.: 267—269° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser und Benzol, sehr leicht löslich in heissem Alkohol. — $Ba.C_{12}H_8O_6$. Platten. Leicht löslich in heissem Wasser. Giebt beim Erhitzen mit Aetzkalk ein gelbliches Oel, wahrscheinlich Difurfuryl.

2b. 1-Methyl-3-α-Furylcyclohexen(6)-on(5)-Dicarbonsäure(2,4) $C_{13}H_{12}O_6 = C_4H_3O.CH<\frac{CH(CO_2H) — CO}{CH(CO_2H).C(CH_3)}\gg CH$.

Oxim des Diäthylesters $C_{17}H_{21}O_6N = C_{13}H_{10}O_5(C_2H_5)_2(:NOH)$. Bildet sich aus Furfuralbisacetessigester (S. 517) und salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch-wässeriger Lösung (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 245). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 142° (zersetzt). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

2c. Bisfuromethylbernsteinsäure $C_{14}H_{14}O_6 = CO_2H.CH(CH_2.C_4H_3O).CH(CH_2.C_4H_3O).CO_2H$. *B.* Aus Difurfuralbernsteinsäure (s. u) mittels Natriumamalgams (FICHTER, SCHEUERMANN, *B.* **34**, 1630). — Weisse Kryställchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 173°.

2d. Difurfuralbernsteinsäure $C_{14}H_{10}O_6 = CO_2H.C(:CH.C_4H_3O).C(:CH.C_4H_3O).CO_2H$. *B.* Neben Furylitaconsäure (S. 517) aus Bernsteinsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 283), Furfurol (S. 517) und Natriumäthylat (FICHTER, SCHEUERMANN, *B.* **34**, 1630). — Prismen (aus viel siedendem Wasser). Zersetzt sich zwischen 217° und 225°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, sehr wenig in Chloroform und kalten Wasser, unlöslich in Benzol.

Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht Bisfuromethylbernsteinsäure (S. 516)). — $Ca.C_{14}H_8O_6 + 2H_2O$. — $Ba.C_{14}H_8O_6 + 3H_2O$. — $Ag_2.C_{14}H_8O_6$.

3. **Die im Hptw. Bd. III, S. 720 als* **Triäthylester der Methyldihydrofurantricarbonsäure** *aufgeführte Verbindung ist als Triäthylester einer aliphatischen ungesättigten Ketotricarbonsäure erkannt worden und daher hier zu streichen. Vgl. Spl. Bd. I, S. 433 sub E, 2 und* RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, *804.*

4. 2-Furomethyl-2-Methylsäurebutandisäure $C_{10}H_{10}O_7 = C_4H_3O.CH_2.C(CH_2.CO_2H)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erwärmen des Triäthylesters (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (SANDELIN, *B.* **33**, 490). — Mikroskopische Nadeln aus Alkohol. Schmilzt bei 155—156° unter Entwickelung von CO_2 und Bildung von α-Furylbernsteinsäure (S. 514). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol und Chloroform.

Triäthylester $C_{16}H_{22}O_7 = C_4H_3O.CH_2.C(CH_2.CO_2.C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Furomethylmalonsäurediäthylester (S. 514) und Chloressigester in Natriumalkoholatlösung (S., *B.* **33**, 490). — Dickflüssiges gelbes Oel von angenehmem Geruch. Kp_{25}: 212—213,5°.

5. Furfuralbisacetessigsäure $C_{13}H_{14}O_7 = C_4H_3O.CH[CH(CO.CH_3)(CO_2H)]_2$.

Diäthylester $C_{17}H_{22}O_7 = C_4H_3O.CH[CH(CO.CH_3)(CO_2.C_2H_5)]_2$. *B.* Furfurol (9,6 g) (s. u.) wird mit Acetessigester (26 g) durch 1 g Piperidin condensirt (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 244). — Krystalle (aus 1 Thl. Ligroïn und 2 Thln. Aether). Schmelzp.: 72° (aus Ligroïn allein krystallisirt, Schmelzp.: 75°). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Ligroïn. Bei der Spaltung durch verdünnte Alkalien entsteht vorwiegend 1-Methyl-3-Furylcyclohexenon(5) (S. 521), durch conc. Alkalien s-α-Furylglutarsäure (S. 515) (K., *B.* **35**, 393). Geht durch HCl nicht in ein Cyclohexenonderivat über, dagegen giebt es beim Behandeln mit Hydroxylamin das Oxim des Methyl-Furylcyclohexenondicarbonsäureesters (S. 516). Färbt sich in alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ intensiv violettroth.

I. *Aldehyde (*S. 720—727*).

1. ***Furfurol** $C_5H_4O_2 = \begin{matrix} CH\!-\!-CH \\ \ddot{C}H.O.\ddot{C}.CHO \end{matrix}$ (*S. 720—726*). *V.* In den Destillationswässern von Kümmel und Moschuskörnern (SCHIMMEL & Co., *C.* **1899** II, 880). Im Vorlauf des Nelkenöls (ERDMANN, *J. pr.* [2] **56**, 154). Im aromatischen, röstigen Malze, daher in den meisten Bierwürzen (dagegen nur sehr selten im fertigen Biere) (BRAND, *C.* **1898** II, 146). Im Kaffeeöle (E., *B.* **35**, 1852). — *B.* Durch Hydrolyse verschiedener Traganthsorten (HILGER, DREYFUS, *B.* **33**, 1180). Aus Brodkruste beim Erhitzen (SESTINI, *C.* **1898** II, 182). Aus Stärke bei trockenem Erhitzen gegen 200° und in Gegenwart von Säure bei 100° (S.). — Gegenseitige Löslichkeit von Furfurol und Wasser: ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26**, 454. Specifische Wärme: ANDRÉ, *C. r.* **128**, 1037. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 677. Bei der Einwirkung von Sulfomonopersäure entsteht s-Oxyfurfurol (S. 519) und dann (wahrscheinlich unter vorübergehender Bildung von δ-Oxybrenzschleimsäure) Bernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 282) und Ameisensäure (CROSS, BEVAN, BRIGGS, *B.* **33**, 3132). Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd Monooxyfurfurol (wahrscheinlich die β-Verbindung, S. 519), Oxybrenzschleimsäure (S. 509) und Säuren der Fettreihe (C., B., HEIBERG, *Soc.* **75**, 749). Liefert beim Kochen mit Bromwasser Mucobromsäure (Spl. Bd. I, S. 253), beim Erhitzen mit Braunstein und Salzsäure Mucochlorsäure (Spl. Bd. I, S. 253) (SIMONIS, *B.* **32**, 2084). Ueber die Condensation mit Malonsäure bei Gegenwart von alkoholischem Ammoniak oder Anilin vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2613. Condensirt sich mit Bernsteinsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat zu Furylitaconsäure (S. 515) bezw. Difurfuralbernsteinsäure (S. 516), mit bernsteinsaurem Natrium in Gegenwart von Essigsäureanhydrid zu Difurfuralpropionsäure (S. 510) (FICHTER, SCHEUERMANN, *B.* **34**, 1626). Condensation mit Isobutyraldehyd: LINDAUER, *M.* **21**, 72. Giebt mit α-Naphtol und conc. Schwefelsäure Rothviolettfärbung (BARBET, JANDRIER, *C.* **1897** II, 227).

*S. 720, Z. 11—9 v. u. streiche den Passus: „Bei der Destillation .... **1870**, 362)“.*

Nachweis im Biere: HEIM, *C.* **1898** II, 146. Quantitative Bestimmung mittels Semioxamazid (vgl. Spl. Bd. I, S. 835) vgl.: KERP, UNGER, *B.* **30**, 590). — Zur {*Bestimmung* mit Phloroglucin} vgl. ferner: KRÜGER, TOLLENS, *Z. Ang.* **1896**, 40; DÜRING, *C.* **1897** I, 614; STIFT, *C.* **1898** I, 907; COUNCLER, *Ch. Z.* **18**, 966; **21**, 2; KRÖBER, *C.* **1901** I, 477; KR., RIMBACH, T., *Z. Ang.* **15**, 477. — Bestimmung durch Oxydation mit gemessener Menge

$^1/_{10}$ normal-ammoniakalischer Ag_2O-Lösung und Rücktitration des nicht reducirten Silbers: CORMACK, *Soc.* **77**, 990.

S. 721, Z. 14 v. u. statt: „WEIBEL" lies: „WELBEL".

Furfuroldiäthylacetal $C_9H_{14}O_3 = C_4H_3O.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Furfurol und salzsaurem Formiminoäther (Spl. Bd. I, S. 840) in stark gekühltem Alkohol (CLAISEN, *B.* **31**, 1015). — Oel. Kp: 189—191°. D: 1,0075.

Furaldimchlorhydrat $C_5H_5ON.HCl = C_4H_3O.CH:NH.HCl$. *B.* Aus Furfuramid (s. u.) und alkoholischer Salzsäure als Oel. Krystallinisch aus Phenyldithiobiazolonfurfuralsulfim (Spl. zu Bd. IV, S. 684) durch alkoholische Salzsäure (BUSCH, WOLFF, *J. pr.* [2] **60**, 198). — Farblose Nädelchen. Schmelzp.: gegen 52°. Wird durch Wasser sofort gespalten.

***Furfuramid** $C_{15}H_{12}O_3N_2 = (C_5H_4O)_3N_2$ (*S. 721*).. Mol. Verbrennungswärme bei const. Druck: 1828,15 Cal. (DELÉPINE, *C. r.* **126**, 343).

***Furfurin** $C_{15}H_{12}O_3N_2$ (*S. 722*). Mol. Verbrennungswärme bei const. Druck: 1810,6 Cal. — Furfurinchlorhydrat $C_{15}H_{12}O_3N_2.HCl$. Bildungswärme aus krystallinischem Furfurin und HCl-Gas: + 28,7 Cal. (D., *C. r.* **126**, 343). — *Nitrat. Schmelzpunkt: 154° (D., *Bl.* [3] **19**, 175).

Isofurfurin $C_{15}H_{12}O_3N_2$. *B.* Durch Erhitzen von Furfurin (s. o.) mit Natrium (MILLINGTON, HIBBERT, *P. Ch. S.* Nr. 226). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 143°. — $(C_{15}H_{12}O_3N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $Ag.C_{15}H_{11}O_3N_2$.

Furfural-Methylamin $C_6H_7ON = C_4H_3O.CH:N.CH_3$. *B.* Durch Mischen von Furfurol mit 33%iger Methylaminlösung und Ausäthern der rubinrothen Flüssigkeit (SCHWABBAUER, *B.* **35**, 410). — Unangenehm riechendes Oel. Kp_{14}: 63°. Leicht löslich. Wird von heissem Wasser zersetzt.

Furfural-Aethylamin $C_7H_9ON = C_4H_3O.CH:N.C_2H_5$. *B.* Aus Furfurol und 33%iger Aethylaminlösung (Spl. Bd. I, S. 600) (SCHW., *B.* **35**, 412). — Unangenehm riechendes Oel. Kp_{14}: 60—63°. Löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasser nicht mischbar. Bräunt sich an der Luft.

Furfurol-Aethylenthionaminsäure $C_7H_{12}O_4N_2S = (H_2N)C_2H_4.N(SO_2H).CH(OH).C_4H_3O$. *B.* Aus Furfurol und Aethylendiaminsulfit (vgl. Spl. Bd. I, S. 625) in alkoholischer Lösung (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* **30**, 1013). — Gelbbraune Nadeln (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 153°.

Furfural-p-Phenetidin $C_{13}H_{13}O_2N = C_2H_5.O.C_6H_4.N:CH.C_4H_3O$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. p-Phenetidin (Spl. Bd. II, S. 397) mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Furfurol auf 100—105° (EHRHARDT, *B.* **30**, 2015; vgl. D.R.P. 96658; *C.* **1898** II, 157). — Weingelbe Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 72—73°. Fast unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Giebt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ eine blutrothe Färbung mit grünem Oberflächenreflex. Addirt Brom und Jod zu öligen Verbindungen, von denen sich die jodhaltige in Alkohol mit fuchsinrother Farbe löst.

Difurfural-Dianisidin $C_{24}H_{20}O_4N_2 = [C_4H_3O.CH:N.C_6H_3(O.CH_3)—]_2$. *B.* Beim langsamen Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Dianisidin (Spl. Bd. II, S. 601) mit 3 Mol.-Gew. Furfurol auf 160° (E., *B.* **30**, 2015). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 181° bis 182°. Giebt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ eine rothbraune Färbung, die sich beim Erhitzen nicht verändert.

S. 724, Z. 23 v. o. statt: „189°" lies: „169°".

Furfuralazin $C_{10}H_8O_2N_2 = C_4H_3.CH:N.N:CH.C_4H_3$. *B.* Zu einer gut abgekühlten, verdünnten, wässerigen Lösung von Hydrazinsulfat fügt man allmählich unter Schütteln Furfurol (MINUNNI, CARTA-SATTA, *G.* **29** II, 469). — Gelbgefärbte Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 111—112°. Benzoylchlorid erzeugt beim Erhitzen a,b-Dibenzoylhydrazin (Spl. Bd. II, S. 808), bei Gegenwart von Wasser Furfurol-Benzoylhydrazon (s. u.).

Furfurol-Semioxamazon $C_7H_7O_3N_3 = C_4H_3O.CH:N.NH.CO.CO.NH_2$. *B.* Aus Furfurol und Semioxamazid (Spl. Bd. I, S. 835) in wässeriger Lösung (KERP, UNGER, *B.* **30**, 590). — Weisse, flockige, sehr wenig lösliche Masse. Bräunt sich bei 240°, sintert bei 259° und schmilzt bei 264° unter Zersetzung. Sublimirbar in gelblichweissen, wolligen Nädelchen.

Furfurol-Benzoylhydrazon $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_4H_3O.CH:N.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Man fügt zu einem Gemisch von 3 g Benzoylchlorid und 3 g Furfuralazin (s. o.) 70—80 ccm Wasser und schüttelt kräftig (MINUNNI, CARTA-SATTA, *G.* **29** II, 471—474). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 178—179°.

***Furfuraldoxim** bezw. **Furfurisoaldoxim** $C_5H_5O_2N$ (*S. 725—726*).

S. 725, Z. 27 v. o. statt: „75" lies: „2575".

N-Phenyläther, Furfur-N-Phenylisoaldoxim $C_{11}H_9O_2N = C_4H_3O.CH\underset{O}{—}N.C_6H_5$.

B. Aus Phenylhydroxylamin und Furfurol in stark alkalischer Lösung (EHRHARDT, *B.* **30**,

2017) — Seideglänzende Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 91—92°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton, schwerer in Wasser und Ligroïn. Zersetzt sich am Licht oder beim Kochen mit Wasser.

N-o-Tolyläther $C_{12}H_{11}O_2N = C_4H_3O.CH\text{—}N.C_6H_4.CH_3$ (CH und N über O verbunden). *B.* Aus o-Tolylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 259) und Furfurol (E., *B.* **30**, 2018). — Weingelbe Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 58°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, sonst leicht löslich. Zersetzt sich am Licht.

S. 725, Z. 24 v. u. statt: „$C_{12}H_{11}NO$“ lies: „$C_{12}H_{11}NO_2$“.

b) *Antiderivat, Furfurantialdoxim (*S. 725—726*). Verhalten bei der „Entschmelzung“: V. Goldschmidt, *Z. Kr.* **28**, 169.

1a. Aldehyde $C_5H_4O_3$.

1) ***5-Oxy-2-Methylalfuran, s-Oxyfurfurol*** $\begin{matrix} HC{-}CH \\ HO.\ddot{C}.O.\ddot{C}.CHO \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation des Furfurols (S. 517) mit Sulfomonopersäure (Cross, Bevan, Briggs, *B.* **33**, 3135). Isolirt als Phenylhydrazon (Spl. zu Bd. IV, S. 788). — Giebt mit Phloroglucin und Salzsäure eine schön rothe Flüssigkeit, mit Resorcin nur eine schwache Purpurfärbung.

2) ***x-Oxyfurfurol, x-Oxy-2-Methylalfuran*** $C_4H_2O(OH).CHO$. *B.* Bei der Oxydation von Furfurol (S. 517) mit Wasserstoffsuperoxyd (Cross, Bevan, Heiberg, *Soc.* **75**, 749). Als Phenylhydrazon $C_5H_4O_2N_2H.C_6H_5$ isolirt. — Giebt ähnliche Farbenreactionen wie Lignocellulose.

2. *2-Methyl-5-Methylalfuran, symm. Methylfurfurol $C_6H_6O_2 = \begin{matrix} CH.CH \\ CH_3.\ddot{C}.O.\ddot{C}.CHO \end{matrix}$

(*S. 726*). *B.* Aus dem ω-Brom- oder Chlor-Derivat (s. u.) durch Reduction mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung (Fenton, Gostling, *Soc.* **79**, 811). Durch Destilliren von Fucose mit Salzsäure (Widtsoe, Tollens, *B.* **33**, 140). — Zur Darstellung aus Rhamnose: Votoček, *B.* **30**, 1195. — Giebt mit α-Naphtol und conc. Schwefelsäure intensiv carminviolette Färbung. — Nachweis neben Furfurol mittels der Maquenne'schen Reaction {Grünfärbung mit Alkohol + H_2SO_4} oder des spektroskopischen Verhaltens der Lösung in conc. Salzsäure: W., T., *B.* **33**, 144; Oshima, T., *B.* **34**, 1425.

Ueber Methylfurfurol-Phloroglucid vgl.: V., *B.* **30**, 1196.

2-Chloromethyl-5-Methylalfuran, ω-Chlor-Methylfurfurol $C_6H_5O_2Cl = CHO.C_4H_2O.CH_2Cl$. *B.* Aus d-Fructose oder Cellulose durch Einwirkung von HCl-Gas in Aether bezw. CCl_4 (Fenton, Gostling, *Soc.* **79**, 808). — Krystalle. Schmelzp.: 37—38°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, schwer in Petroleumäther. Wird durch $SnCl_2$ + HCl zu 2-Methyl-5-Methylalfuran reducirt. Giebt mit Phenylhydrazinacetat in conc. Essigsäure eine gelbe Fällung, aus welcher Benzol oder Aether eine durch Petroleumäther fällbare orangegelbe Verbindung vom Schmelzp.: 118—120° auszieht.

2-Bromomethyl-5-Methylalfuran, ω-Brom-Methylfurfurol $C_6H_5O_2Br = CHO.C_4H_2O.CH_2Br$. *B.* Beim Behandeln von d-Fructose mit Aether, der bei 15° mit trockenem HBr-Gas gesättigt ist (F., G., *Soc.* **75**, 424). Entsteht reichlich aus Cellulose und d-Fructose beim Erhitzen mit HBr in Chloroform auf dem Wasserbade (F., G., *Soc.* **79**, 363). — Orangegelbe, durchscheinende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 59,5—60,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$, schwer in heissem Petroleumäther, unlöslich in kaltem Wasser. Die Lösungen färben die Haut tief braun. Aetherische Lösungen werden durch trockenes HBr-Gas purpurroth gefärbt. Reducirt Fehling'sche Lösung und Silberlösung. SO_2 erzeugt eine Verbindung $C_{11}H_8O_4$ (s. u.). Durch Kochen mit feinvertheiltem Silber in Benzol entsteht Dimethylal-Difuryläthan (S. 520) (F., G., *Soc.* **79**, 812). Giebt bei der Oxydation mit Ag_2O Oxymethylbrenzschleimsäure (S. 509). Durch alkoholische Silbernitratlösung entsteht anscheinend Oxymethyl-Furfurol. Durch Silberacetat in Eisessig entsteht ω-Acetoxy-s-Methylfurfurol (S. 520) (F., G., *Soc.* **79**, 810).

Verbindung $C_{11}H_8O_4 = C_4H_3O.CO.CO.C_4H_2O.CH_3$ oder $CHO.C_4H_2O.CO.C_4H_2O.CH_3$? (vgl. F., G., *Soc.* **79**, 815). *B.* Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf ω-Brom-Methylfurfurol (s. o.) (F., G., *Soc.* **75**, 431). — Gelbe Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 116,5—117,5°. Leicht löslich in kaltem Aceton, Eisessig und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und heissem Wasser. Giebt mit Alkali intensive Blaufärbung. Wirkt stark reducirend. Einwirkung von Phenylhydrazin: F., G., *Soc.* **79**, 815.

3. *Aldehyde $C_6H_6O_3$ (*S. 726*).

1) ***Maltol*** (*S. 726*). *Vgl. auch Hptw. Bd. II, S. 1018 und Spl. Bd. II, S. 614.* *V.* In den Nadeln der Weisstanne (Feuerstein, *B.* **34**, 1804; *C.* **1902** I, 214). — *Darst.* Frische

Nadeln der Weisstanne werden bei 30—40° getrocknet, möglichst fein gemahlen und mit der 4—5-fachen Menge Wasser 24 Stunden stehen gelassen; das Filtrat schüttelt man 3—4 Mal mit Chloroform aus, engt die Chloroformlösung stark ein und krystallisirt die sich abscheidenden rothen Nadeln aus wenig Alkohol + Thierkohle um; Ausbeute: bis 0,5% (F.). — Compacte prismatische Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 159°. Mit Jod + Natronlauge bildet sich Jodoform. Die farblose Lösung in Natronlauge bräunt sich rasch.

*Benzoylderivat $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5O_2(O.CO.C_6H_5)$ (*S. 726*). *B.* Durch Zufügen von Benzoylchlorid zu einer stark gekühlten Lösung von Maltol in Pyridin (F., *B.* **34**, 1805). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 114—115°.

2) ***5-Methylol-2-Methylalfuran, ω-Oxy-s-Methylfurfurol*** $\begin{array}{c}CH.CH\\ HO.CH_2.C.O.C.CHO\end{array}$.

Acetylderivat, Acetoxymethylfurfurol $C_8H_8O_4 = CHO.C_4H_2O.CH_2.O.CO.CH_3$. *B.* Aus ω-Brom-Methylfurfurol (S. 519) durch Silberacetat in Eisessig (Fenton, Gostling, *Soc.* **79**, 810). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 55°.

Benzoyloxymethylfurfurol $C_{13}H_{10}O_4 = CHO.C_4H_2O.CH_2.O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus ω-Brom-Methylfurfurol (S. 519) und Silberbenzoat in Eisessig (F., G., *Soc.* **79**, 811). — Prismen aus Aether. Schmelzp.: 56—57°.

4. *Furfuracroleïn, 1-α-Furyl-Propenal $C_7H_6O_2 = C_4H_3O.CH:CH.CHO$ (*S. 727*). *Darst.* Man erwärmt 10 g Furfurol (S. 517), 20 g Acetaldehyd und 50 g 10%ige Natronlauge mit 1 Liter Wasser auf 40°, äthert aus und fractionirt im Vacuum (Röhmer, *B.* **31**, 283).

Semicarbazon $C_8H_9O_2N_3 = C_4H_3O.CH:CH.CH:N.NH.CO.NH_2$. Gelbe, krystallinische Masse. Schmelzp.: unscharf 215—219°. Ziemlich leicht löslich in Aether, Alkohol und Aceton (R., *B.* **31**, 285).

6. 3-α-Furyl-2,2-Dimethyl-Propanol(3)-al(1), Furfurisobutyraldol $C_9H_{12}O_3 = C_4H_3O.CH(OH).C(CH_3)_2.CHO$. *B.* Durch alkalische Condensation von Furfurol (S. 517) und Isobutyraldehyd (Spl. Bd. I, S. 480) (Lindauer, *M.* **22**, 311). — Zerfällt bei der Destillation.

7. α′,α′-Dimethylal-Di-α-furyläthan, Aethylendifurfurol $C_{12}H_{10}O_4 =$

$$\begin{array}{ll}HC:C.CH_2 — & CH_2.C:CH\\ \;|\quad >O & O< \quad |\\ HC:C.CHO & CHO.C:CH\end{array}$$

. *B.* Aus ω-Brom-Methylfurfural (S. 519) durch Kochen mit fein vertheiltem Silberoxyd in Benzollösung (Fenton, Gostling, *Soc.* **79**, 812). — Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 119—120°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Wasser. Die alkoholische Lösung färbt sich durch conc. Schwefelsäure grasgrün. Sublimirt beim Erhitzen. Durch Oxydation entsteht Aethylendibrenzschleimsäure (S. 516).

Dioxim $C_{12}H_{12}O_4N_2 = C_{12}H_{10}O_2(:N.OH)_2$. Prismen (aus Alkohol + Chloroform). Schmelzp.: 182°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Chloroform (F., G.).

K. *Ketone (*S. 727—728*).

Vor 1. α-Acetofuran, Methyl-α-Furyl-Keton $C_6H_6O_2 = \begin{array}{c}CH—CH\\ CH.O.C.CO.CH_3\end{array}$. *V.* Im Holztheeröl (Bouveault, *C. r.* **125**, 1184; *Bl.* [3] **25**, 435). — *B.* Durch Kochen von α-Furfuroylessigsäureäthylester (S. 509) mit verdünnter Schwefelsäure (B.; vgl. Sandelin, *B.* **33**, 493). — *Darst.* aus der bei 150—180° siedenden Fraction des Holztheers: B., *B.* **34**, 1072. — Farblose Krystalle (aus sehr niedrigsiedendem Petroleumäther). Schmelzpunkt: 28,5° (B.); 33° (S.). Kp_{10}: 67° (B.). Kp: 173° (S.). Riecht aromatisch.

Semicarbazon $C_7H_9O_2N_3 = C_4H_3O.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3$. Strohgelbe Nadeln. Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in Alkohol (Bouveault, *B.* **34**, 1073).

Oxim $C_6H_7O_2N = C_4H_3O.C(:N.OH).CH_3$. Prismen. Schmelzp.: 104°. Kp_{10}: 110—111° (B.). Blätter. Schmelzp.: 92°. Riecht nach Jodoform und Phenol (Sandelin, *B.* **33**, 494).

Acetylderivat des Oxims $C_8H_9O_3N = C_4H_3O.C(:N.O.CO.CH_3).CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 96°. Kp_{10}: 135°. Leicht löslich in Aether (B., *B.* **34**, 1073).

Benzoylderivat des Oxims $C_{13}H_{11}O_3N = C_4H_3O.C(:N.O.CO.C_6H_5).CH_3$. Krystalle. Schmelzp.: 97—98° (B., *B.* **34**, 1073).

1. *Ketone $C_8H_{10}O_2$ (*S.* 727).

2) ***4-α-Furylbutanon(2)*** $C_4H_3O.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Durch Reduction von Furfuralaceton (s. u.) mit Natriumamalgam + Essigsäure (Harries, Kaiser, *B.* **32**, 1320). — Oel von obstartigem Geruch. Kp_{21-22}: 101—102°. Kp_{760}: 203° (i. D.). D^{19}_4: 1,0361. — Bisulfit-Verbindung $Na.C_8H_{11}O_5S$. Blättchen. Löslich in Wasser.

Semicarbazon $C_9H_{13}O_2N_3 = C_4H_3O.CH_2.CH_2.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3$. Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 143°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (H., K., *B.* **32**, 1320).

2. *Furfuralaceton $C_8H_8O_2 = C_4H_3O.CH:CH.CO.CH_3$ (*S.* 727). Liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam + Essigsäure 4-α-Furylbutanon(2) (s. o.) und 4,5-Di-α-furyloktandion(2,7) (S. 522) (Harries, Kaiser, *B.* **32**, 1320). Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure entsteht Oktandion(4,7)-Säure(1) (Spl. Bd. I, S. 319) (Kehrer, Igler, *B.* **32**, 1176).

2a. 1-α-Furyl-Hexadiën(1,3)-on(5), Furfuracroleïnaceton $C_{10}H_{10}O_2 = C_4H_3O.CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Furfuracroleïn (S. 520) und 4 g Aceton mit 2 g 10%iger Natronlauge und 80 g Wasser (Röhmer, *B.* **31**, 283). — Gelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 33—34°. Leicht löslich.

Oxim $C_{10}H_{11}O_2N = C_4H_3O.CH:CH.CH:CH.C(:N.OH).CH_3$. Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 122—123°. Leicht löslich (R., *B.* **31**, 283).

S. 728, Z. 7 v. o. statt: „$C_{10}H_9NO_2$“ lies: „$C_{10}H_9NO_3$“.

S. 728, Z. 23 o. o. statt: „$C_{10}H_7(C_2H_5O)O_4$“ lies: „$C_{10}H_7(C_2H_3O)O_4$“.

4a. 1-Methyl-3-α-Furyl-Cyclohexen(6)-on(5) $C_{11}H_{12}O_2 = C_4H_3O.CH\lt\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.C.CH_3\end{matrix}\gg CH$. *B.* Durch Verseifen von Furfuralbisacetessigester (S. 517) mit conc. Kalilauge (Knoevenagel, *A.* **303**, 246; *B.* **35**, 394 Anm.). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{10}: 153—154°. D^{16}_4: 1,1056. n_D^{16}: 1,5354.

Oxim $C_{11}H_{13}O_2N = C_{11}H_{12}O:N.OH$. Schmelzp.: 96—98° (aus Aether-Alkohol). Leicht löslich in heissem Alkohol, Ligroïn, Benzol und kaltem Eisessig (K., *A.* **303**, 247).

4b. α-Benzoylfuran $C_{11}H_8O_2 = C_4H_3O.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Brenzschleimsäurechlorid (S. 503) auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (Marquis, *C. r.* **129**, 112; *Bl.* [3] **23**, 33). — Ziemlich zähflüssige Flüssigkeit, die bis —15° nicht fest wird. Kp_{759}: 285°. Kp_{46}: 186°. Kp_{19}: 164°. D^{19}: 1,183. Geruch schwach, angenehm. Bräunt sich selbst im Dunkeln stark. Wird durch $KMnO_4$ zu Benzoësäure und einer Säure vom Schmelzp.: 52° oxydirt.

Oxim $C_{11}H_9O_2N = C_4H_3O.C(:NOH).C_6H_5$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 132°. Zersetzt sich etwas oberhalb dieser Temperatur. Sehr leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entstehen zwei Acetylderivate (Schmelzp.: 68° und 109°) (M., *C. r.* **129**, 112). Giebt, in Chloroformlösung mit PCl_5 behandelt, Brenzschleimsäureanilid (S. 503) (M., *Bl.* [3] **23**, 35).

4c. Benzfuroïn $C_{12}H_{10}O_3 = C_4H_3O.C_2H(OH)O.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. III, S. 726.*

4d. 2-Methyl-3-Acetyl-5-Phenylfuran $C_{13}H_{12}O_2 = \begin{matrix}CH_3.CO.C - CH\\CH_3.C.O.C.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Destillation von 3-Phenacylpentandion(2,4) (S. 242) unter vermindertem Druck (March, *C. r.* **134**, 844). — Nadeln. Schmelzp.: 56—57°. Kp_{20}: 187—188° (M., *A. ch.* [7] **26**, 360). Löslich in siedendem Petroleumäther, Aether und Alkohol.

Semicarbazon $C_{14}H_{15}O_2N_3 = C_{13}H_{12}O(:N.NH.CO.NH_2)$. Schmelzp.: 251—252°. Unlöslich in Alkohol, ziemlich löslich in Eisessig (March, *C. r.* **134**, 845).

Oxim $C_{13}H_{13}O_2N = C_{13}H_{12}O(:N.OH)$. Schmelzp.: 111—112° (M., *C. r.* **134**, 845).

5a. 1,5-Di-α-furyl-Pentadiën(1,4)-on(3), Difurfuralaceton $C_{13}H_{10}O_3 = (C_4H_3O.CH:CH)_2CO$. *B.* Durch Condensation von Furfurol (S. 517) mit Aceton (Minunni, *G.* **27** II, 274). — Krystalle (aus Ligroïn).

Hydroxylaminderivat $C_{13}H_{14}O_4N_2 = (C_4H_3O.CH:CH)_2C:NOH + H_2N.OH$. *B.* Aus Difurfuralaceton und Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart von Natriumacetat (M.,

G. **27** II, 274). — Krystalle (aus Eisessig durch Wasser). Schmelzp.: 162—164°. Löslich in Alkali.

S. 728, Z. 12 v. u. füge hinzu: „Kp: 330°".

8. *Ketone $C_{15}H_{12}O_2$ (*S. 728*).

2) ***1-α-Furyl-4-Benzoyl-Butadiën(1,3), Furfuracroleïnacetophenon*** $C_4H_3O.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Zufügen einiger Tropfen 10%iger Natronlauge zur Lösung von 3 g Furfuracroleïn (S. 520) und 2 g Acetophenon in 30 ccm Alkohol (Röhmer, *B.* **31**, 283). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 52—53°.

Semicarbazon $C_{16}H_{15}O_2N_3 = C_4H_3O.CH:CH.CH:CH.C(C_6H_5):N.NH.CO.NH_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 59—60° (R., *B.* **31**, 284).

9. 2-α-Furfuralacetonaphtol(1) $C_{17}H_{12}O_3 = (HO)^1C_{10}H_6(CO.CH:CH.C_4H_3O)^2$.

B. Aus Furfurol (S. 517) und 2-Acetonaphtol(1) (S. 142) (Alperin, v. Kostanecki, *B.* **32**, 1039). — Rothe Nadeln oder glitzernde Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 121—122°. Lösung in conc. Schwefelsäure dunkelroth.

Acetylderivat $C_{19}H_{14}O_4 = C_{17}H_{11}O_3(CO.CH_3)$. Gelbliche Spiesse aus Alkohol. Schmelzp.: 116—117° (A., v. K., *B.* **32**, 1039).

L. *Diketone und Triketone (*S. 728—730*).

1a. 1-α-Furyl-Cyclohexandion(3,5), Furyldihydroresorcin $C_{10}H_{10}O_3 = C_4H_3O.CH{<}{\substack{CH_2.CO\\CH_2.CO}}{>}CH_2$.

B. Aus dem 2-α-Furylcyclohexandion(4,6)-Carbonsäure(1)-Aethylester (S. 515) durch Verseifen mit Soda; die zunächst entstehende freie Säure spaltet dann beim Abdestilliren ihrer ätherischen Lösung CO_2 ab (Vorländer, Erig, *A.* **294**, 312). — Prismen (aus siedendem Wasser). Schmilzt gegen 150° nach vorhergehender Rothfärbung und Zersetzung. Schwer löslich in Wasser. K: 0,0015 (v. Schilling, V., *A.* **308**, 194).

Anil $C_{16}H_{15}O_2N = C_4H_3O.CH{<}{\substack{CH_2.CO\\CH_2.C.NH.C_6H_5}}{>}CH$. Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 214° (Vorländer, Erig, *A.* **294**, 313).

Dioxim $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_{10}H_{10}O(:N.OH)_2$. Weisser, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt gegen 180°; sintert bei 175°. Leicht löslich in Alkalilauge, unlöslich in kohlensaurem Alkali (V., E., *A.* **294**, 313).

S. 729, Z. 15 v. o. statt: „$C_{10}H_6O_2Br_8$" lies: „$C_{10}H_6O_4Br_8$".
S. 729, Z. 14 v. u. statt: „289" lies: „229".

3a. 2-α-Furfural-Indandion(1,3) $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4{<}{\substack{CO\\CO}}{>}C:CH.C_4H_3O$.

B. Beim kurzen Erhitzen von Indandion(1,3) (S. 213) mit Furfurol (S. 517) auf 100—105° (v. Kostanecki, Łaczkowski, *B.* **30**, 2142). — Grünliche Nadeln aus Pyridin-Alkohol. Schmelzpunkt: 203°. Lösung in conc. Schwefelsäure roth.

3b. 4,5-Di-α-furyloktandion(2,7) $C_{16}H_{18}O_4 = CH_3.CO.CH_2.CH(C_4H_3O).CH(C_4H_3O).CH_2.CO.CH_3$.

B. Durch Reduction von Furfuralaceton (S. 521) (Harries, Kaiser, *B.* **32**, 1321). — Wasserklare Säulen (aus Benzol oder Alkohol). Schmelzp.: 123—124°. 1 g löst sich in 5,8 ccm siedendem Alkohol.

3c. 2,5-Dibenzoylfuran $C_{18}H_{12}O_3 = \substack{C_6H_5.CO.C.O.C.CO.C_6H_5\\HC\quad CH}$.

B. Aus Dehydroschleimsäurechlorid (Hptw. Bd. III, S. 715) und Benzol durch $AlCl_3$ (Hill, Phelps, Hale, *Am.* **25**, 457). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroïn). Schmelzp.: 107° (corr.). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn und Aether. Sublimirt bei höherem Erhitzen. Bei der Oxydation mit conc. Salpetersäure entstehen o-, m- und p-Nitrobenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 770, 771, 774), in geringer Menge eine in Alkohol unlösliche Verbindung vom Schmelzp.: 194—195° (uncorr.) und eine in Alkohol lösliche Mononitroverbindung vom Schmelzp.: 130—131° (uncorr.). Bromwasser liefert bei 140° im geschlossenen Rohre Dibrommaleïnsäure (Hptw. Bd. I, S. 705) und die drei Brombenzoësäuren (Spl. Bd. II, S. 766).

α-Dioxim $C_{18}H_{14}O_3N_2 = C_{18}H_{12}O(:N.OH)_2$. *B.* Aus Dibenzoylfurfuran und Hydroxylamin mit NaOH in alkoholischer Lösung neben dem β-Dioxim (s. u.), von dem es sich durch die geringere Löslichkeit seines Natriumsalzes in verdünnter Natronlauge trennen lässt (H., PH., H., *Am.* **25**, 460). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 213—214° (uncorr.) bei schnellem Erhitzen. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, Aether und Chloroform. Geht beim Erhitzen zum Theil in das β-Dioxim über. — Das Natriumsalz dissociirt sich in wässeriger Lösung unter Abscheidung des Dioxims.

β-**Dioxim** $C_{18}H_{14}O_3N_2 = C_{18}H_{12}O(:N.OH)_2$. *B.* Aus Dibenzoylfurfuran und Hydroxylamin neben dem α-Dioxim (s. o.) (H., PH., H., *Am.* **25**, 460). — Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 243—245° (uncorr.) bei schnellem Erhitzen (unter Zersetzung). Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, Aether und Chloroform.

Nitro-2,5-Dibenzoylfurfuran $C_{18}H_{11}O_5N = C_{18}H_{11}O_3(NO_2)$. *B.* Aus Dibenzoylfurfuran durch conc. Salpetersäure (HILL, PHELPS, HALE, *Am.* **25**, 459). — Krystalle. Schmelzp.: 130—131° (uncorr.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in CS_2.

XVIII. *Zweikernige Furankörper (*S. 730—733*).

A. *Alkylderivate (*S. 730*).

Cumarone entstehen aus Phenoxyacetaldehyd (Spl. Bd. II, S. 355) und seinen Homologen durch Einwirkung einer 33%igen Eisessiglösung von Chlorzink (STÖRMER, *B.* **30**, 1700; *A.* **312**, 237), z. B.: $CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CHO - H_2O = CH_3.C_6H_3<^{O}_{CH}>CH$. In der 2-Stellung methylirte Cumarone (vgl. die Bezifferung in Spl. Bd. II, S. 980) entstehen aus Phenoxyaceton $C_6H_5.O.CH_2.CO.CH_3$ (Spl. Bd. II, S. 355) und seinen Homologen durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure (ST.).

Vor I. Oxeton $C_7H_{12}O_2 = \overset{CH_2.CH_2.CH_2}{\underset{O}{\cdot}} \diagdown\!\!\diagup_{C} \overset{CH_2.CH_2.CH_2}{\underset{O}{\cdot}}$ *s. Hptw. Bd. I, S. 316 (die daselbst gegebene Structurformel ist durch Druckfehler entstellt).*

Vor I. Verbindungen C_8H_8O.

1) ***1,2-Dihydrobenzfuran, Cumaran*** $C_6H_4<^{O}_{CH_2}>CH_2$ *s. Spl. Bd. II, S. 683.*

2) ***1,2-Dihydroisobenzfuran*** $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>O$. Tetrachlorderivat $C_6H_4<^{CCl_2}_{CCl_2}>O$ *s. β-Chlorid $C_8H_4Cl_4O$, Spl. Bd. II, S. 926.*

Oktochlorderivat $C_6Cl_4<^{CCl_2}_{CCl_2}>O$ *s. Tetrachlorphtalsäure-Tetrachlorid, Spl. Bd. II, S. 1060, Z. 5 v. o.*

1. *Cumaron C_8H_6O (*S. 730*). Aminocumaron *s. Spl. zu Bd. IV, S. 219.*

1a. Derivate von Oxycumaronen $C_8H_6O_2$.

Ueber 1- und 2-Aethoxycumarone vgl.: STÖRMER, *A.* **313**, 89; ST., KAHLERT, *B.* **35**, 1637.

4-Methoxycumaron $C_9H_8O_2$ = Formel I. *B.* Aus p-Methoxyphenoxyacetal (Spl. Bd. II, S. 572) beim Kochen mit Eisessig + $ZnCl_2$ (ST., *A.* **312**, 335). — Kp: 230—240°.

5-Methoxycumaron $C_9H_8O_2$ = Formel II *Spl. Bd. II, S. 1074 (daselbst nach älterer Bezifferung als 4-Methoxycumaron bezeichnet).*

Formel I. [Strukturformel: O, CH, CH, CH_3O]

Formel II. [Strukturformel: O, CH_3O, CH, CH]

2. *Methylcumarone $C_9H_8O = CH_3.C_8H_5O$ (*S. 730*).

2) ***1-Methylcumaron:***

[Strukturformel: O, C.CH_3, CH]

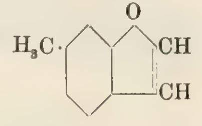
B. Man behandelt 5 g α-Phenoxypropionacetal mit 10 ccm stark gekühlter 88%iger Schwefelsäure und unterwirft die dadurch entstehenden polymeren Methylcumarone der trockenen Destillation (STÖRMER, *A.* **312**, 272). — Flüssig. Kp: 189—191°. D^{14}: 1,0505. n_D^{14}: 1,5495. — Das

polymere 1-Methylcumaron giebt bei der trockenen Destillation Phenol (KISSEL, *B.* **33**, 3019).

3) ***4-Methylcumaron:***
B. Aus p-Kresoxylacetal und schmelzender Oxalsäure oder beim Kochen mit Eisessig und $ZnCl_2$ (STÖRMER, SCHMIDT, *B.* **30**, 1706; *A.* **312**, 278). — Oel von kohlenwasserstoffähnlichem Geruch. Kp: 197—199°. D^{15}: 1,0467. n_D^{16}: 1,5470. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure braunroth. — Pikrat $C_9H_8O.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 73°.

Polymeres des 4-Methylcumarons $(C_9H_8O)_6$. Hellbraunes Pulver. Leicht löslich in Chloroform und Aether, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig. Zersetzt sich gegen 120° (ST., *A.* **312**, 279).

4) ***5-Methylcumaron:***



B. Durch Destillation von 5-Methylcumarilsäure (S. 527) mit Natronkalk, oder (zusammen mit 3-Methylcumaron?) durch Erhitzen von m-Kresoxylacetal mit Eisessig + $ZnCl_2$ oder mit wasserfreier Oxalsäure (STÖRMER, SCHMIDT, *B.* **30**, 1706; *A.* **312**, 280). — Oel. Kp: 192—193°. D^{16}: 1,056. n_D^{16}: 1,5540. — Pikrat $C_9H_8O.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 67°.

Polymeres des 5-Methylcumarons $(C_9H_8O)_6$. Gelbliches Pulver. Leicht löslich in Chloroform und Aether, schwer in Alkohol und Eisessig (ST., *A.* **312**, 282).

Polymeres des 5-Methylcumarons $(C_9H_8O)_8$. Gelblichbraunes Pulver. Löslich in Aether, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Schmelzp.: ca. 130° (ST., *A.* **312**, 283).

5) ***6-Methylcumaron:***
B. Analog dem 4- und 5-Methylcumaron (s. o.) aus dem o-Kresoxylacetal (STÖRMER, SCHMIDT, *B.* **30**, 1707; *A.* **312**, 284). — Angenehm riechendes Oel. Kp: 190—191°. D^{19}: 1,0490. n_D^{17}: 1,5525. — Pikrat $C_9H_8O.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 109°.

Polymeres 6-Methylcumaron $(C_9H_8O)_6$. Bräunliches Pulver. Schmelzpunkt: gegen 100° (ST., *A.* **312**, 284).

3. *5-Oxy-2-Methylcumaron $C_9H_8O_2$ =

(*S. 730*). *B.* Durch Kochen von α-Chlor-β-Methylumbelliferon mit Soda, Ammoniak oder etwas weniger als 3 Mol.-Gew. Natronlauge, neben 5-Oxy-2-Methylcumarilsäure (S. 527) (v. PECHMANN, HANKE, *B.* **34**, 361). — Schmelzp.: 103°. Die alkalischen Lösungen fluoresciren himmelblau. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung braunroth.

3a. 5,6-Dioxy-2-Methylcumaron $C_9H_8O_3$ =

Dimethyläther $C_{11}H_{12}O_3$ = $(CH_3O)_2C_6H_2<^{C(CH_3)}_{O}>CH$. *B.* Durch langsames Destilliren der 5,6-Dimethoxy-2-Methylcumarilsäure (S. 528) (v. PECHMANN, HANKE, *B.* **34**, 362). — Oel. Kp_{25}: 142°. Kp_{730}: 273°. Flüchtig mit Wasserdampf. Die gelbrothe Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Erhitzen blau.

4. *Alkylirte Cumarone $C_{10}H_{10}O$ (*S. 730*).

1) ****2,4-Dimethylcumaron*** (*S. 730*) *s. auch Spl. Bd. II, S. 984.*

2) ***4-Aethylcumaron*** $C_2H_5.C_8H_5O$. *B.* Bei Einwirkung einer 33%igen Lösung von $ZnCl_2$ in Eisessig auf p-Aethylphenoxyacetal (STÖRMER, SCHRÖDER, *B.* **30**, 1710). — Stark lichtbrechendes Oel. Kp: 217—218°. D^{20}: 1,032. n_D^{20}: 1,5375 (ST., *A.* **312**, 298). Färbt sich mit conc. Schwefelsäure bläulichrosa, dann blaustichigroth. Auf Zusatz von Wasser tritt Entfärbung ein.

3) ***6-Aethylcumaron*** $C_2H_5.C_8H_5O$. Kp: 215°. D^{24}: 1,033. n_D: 1,538 (STÖRMER, *A.* **312**, 299).

4) ***1,4-Dimethylcumaron*** $(CH_3)_2C_8H_4O$. Oel. Kp: 211—213°. D^{10}: 1,0491. n_D^{15}: 1,5396 (STÖRMER, *A.* **312**, 286).

5) ***1,5-Dimethylcumaron*** $(CH_3)_2C_8H_4O$. Oel. Kp: 217—218°. D^{12}: 1,051. n_D^{15}: 1,5541 (STÖRMER, *A.* **312**, 287). — Pikrinsäureverbindung. Schmelzp.: 58—59°.

6) ***1,6-Dimethylcumaron*** $(CH_3)_2C_8H_4O$. Oel. Kp: 208—209°. D^{11}: 1,060. n_D^{15}: 1,5385 (STÖRMER, *A.* **312**, 288).

7) ***2,5-Dimethylcumaron*** $(CH_3)_2C_8H_4O$. Flüssig. Kp: 222°. D^{20}: 1,0456. n_D^{20}: 1,5505 (STÖRMER, *A.* **312**, 290). — Pikrinsäureverbindung $C_{10}H_{10}O . C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 76°.

3,4,6-Tribrom-2,5-Dimethylcumaron $C_{10}H_7OBr_3 = CH_3.C_6Br_3{<}{}^{O\,\text{———}}_{C(CH_3)}{>}CH$. *B.* Durch Reduction des 1,3,4,6-Tetrabrom-2,5-Dimethylcumarons (s. u.) mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure (BAEYER, SEUFFERT, *B.* **34**, 50; vgl. *B.* **34**, 4817). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 146—147° (unter Zersetzung). Leicht löslich.

1,3,4,6-Tetrabrom-2,5-Dimethylcumaron $C_{10}H_6OBr_4 = CH_3.C_6Br_3{<}{}^{O\,\text{———}}_{C(CH_3)}{>}CBr$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Verbindung $C_{10}H_8OBr_6$ aus Menthon (S. 348) oder auf Pentabromdehydrothymol (S. 348) bezw. deren Acetylverbindungen (S. 348) (B., S., *B.* **34**, 49). — Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 177—178°. Schwer löslich. Wird von Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure zu 3,4,6-Tribrom-2,5-Dimethylcumaron (s. o.), von Natrium + Alkohol zu 2,5-Dimethyl-Cumaron und -Dihydrocumaron reducirt.

8) ***2,6-Dimethylcumaron*** $(CH_3)_2C_8H_4O$. Kp: 216—217° (corr.) (STÖRMER, *A.* **312**, 291). — Pikrinsäureverbindung $C_{10}H_{10}O.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 68°.

9) ***3,5-Dimethylcumaron*** $(CH_3)_2C_8H_4O$. Kp: 219°. D^{20}: 1,037. n_D^{21}: 1,5485 (STÖRMER, *A.* **312**, 295). — Pikrinsäureverbindung $C_{10}H_{10}O.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 61,5°.

10) ***3,6-Dimethylcumaron*** $(CH_3)_2C_8H_4O$. *B.* Bei der Einwirkung einer 33%igen Lösung von $ZnCl_2$ in Eisessig auf p-Xylenoxyacetal (Spl. Bd. II, S. 446) (STÖRMER, SCHRÖDER, *B.* **30**, 1709). — Oel. Kp: 216°. D^{17}: 1,041. n_D^{17}: 1,549 (ST., *A.* **312**, 296). Färbt sich mit conc. Schwefelsäure violett, beim Erwärmen tiefblau. Durch Zusatz von Wasser wird die Lösung entfärbt. — Pikrat $C_{10}H_{10}O.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 101°.

11) ***4,5-Dimethylcumaron*** $(CH_3)_2C_8H_4O$. *V.* Im Steinkohlentheer (BOES, *C.* **1901** II, 1226). — *B.* Bei der Einwirkung 33%iger $ZnCl_2$-Lösung in Eisessig auf a-o-Xylenoxyacetal (Spl. Bd. II, S. 440) (STÖRMER, SCHRÖDER, *B.* **30**, 1709; ST., *A.* **312**, 294). — Gelbliches Oel. Kp: 221°. D^{15}: 1,060. n_D^{15}: 1,5515. Stark lichtbrechend. Riecht angenehm. Giebt mit conc. Schwefelsäure eine bordeauxrothe, nach Zusatz von Wasser schwachgrüne Färbung. — Pikrinsäureverbindung $C_{10}H_{10}O.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 65—66°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

12) ***4,6-Dimethylcumaron*** $(CH_3)_2C_8H_4O$. *V.* In der Theerfraction vom Kp: 215° bis 225° (STÖRMER, BOES, *B.* **33**, 3019). — *B.* Bei der Einwirkung 33%iger $ZnCl_2$-Lösung in Eisessig auf a-m-Xylenoxyacetal (Spl. Bd. II, S. 443) (ST., SCHRÖDER, *B.* **30**, 1709; ST., *A.* **312**, 292). — Flüssig. Kp: 221—222°. D^{16}: 1,036. n^{16}: 1,5412. Giebt mit conc. Schwefelsäure eine violette Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. — Pikrinverbindung $C_{10}H_{10}O.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 78—79°.

Polymere Verbindung $(C_{10}H_{10}O)_4$. Weisses Pulver. Leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Alkohol (ST.).

Polymere Verbindung $(C_{10}H_{10}O)_6$. Gelbliches oder röthliches Pulver. Zersetzt sich gegen 115°. Leicht löslich in Chloroform und Aether, schwieriger in Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig. Bei der trockenen Destillation entsteht Dimethylcumaron (ST.).

13) ***5,6-Dimethylcumaron*** $(CH_3)_2C_8H_4O$. Kp: 218°. D^{20}: 1,038. n_D^{20}: 1,5478 (STÖRMER, *A.* **312**, 297). — Pikrinsäureverbindung. Nadeln. Schmelzp.: 63°.

5. x-Oxy-2,x-Dimethylcumaron $C_{10}H_{10}O_2 = (H_3C)(HO)C_6H_2{<}{}^{C(CH_3)}_{O}{>}CH$. *B.* Durch

Kochen des α-Chlor-β-x-Dimethyl-x-Oxycumarins (Spl. Bd. II, S. 1042, Z. 20 v. o.) mit Alkalien (v. PECHMANN, HANKE, *B.* **34**, 361). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 94°. Leicht löslich. Mit Wasserdampf flüchtig. Riecht methylketolähnlich. Die rothgelbe Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Erhitzen violett.

6. Alkylirte Cumarone $C_{11}H_{12}O$.

1) ***4-Isopropylcumaron*** $C_3H_7.C_8H_5O$. Kp: 235°. $D^{19,4}$: 1,055. $n_D^{19,4}$: 1,5499 (STÖRMER, *A.* **312**, 305).

2) ***2,3,6-Trimethylcumaron*** $(CH_3)_3C_8H_3O$. Krystalle. Schmelzp.: 55°. Kp: 243° (corr.) (STÖRMER, *A.* **312**, 301). — Pikrinsäureverbindung $C_{11}H_{12}O.C_6H_3O_7N_3$. Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 98°.

3) ***2,4,5-Trimethylcumaron*** $(CH_3)_3C_8H_3O$. *B.* Aus a-o-Xylenacetol (Spl. Bd. II, S. 440) durch conc. Schwefelsäure (STÖRMER, *A.* **312**, 300). — Rechteckige Tafeln. Schmelzpunkt: 40,5°. Kp: 249—250°. — Pikrinsäureverbindung $C_{11}H_{12}O.C_6H_3O_7N_3$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 84—85°.

4) ***2,4,6-Trimethylcumaron*** $(CH_3)_3C_8H_3O$. Kp: 232° (corr.). D^{16}: 1,007 (STÖRMER, *A.* **312**, 302). — Pikrinsäureverbindung. Nadeln. Schmelzp.: 66°.

5) ***3,4,6-Trimethylcumaron*** $(CH_3)_3C_8H_3O$. *B.* Bei der Einwirkung einer 33%igen Lösung von $ZnCl_2$ in Eisessig auf Pseudocumenoxyacetal (Spl. Bd. II, S. 449) (STÖRMER, SCHMIDT, *B.* **30**, 1710; *A.* **312**, 302). — Oel. Kp: 236°. D^{21}: 1,0206. n_D^{21}: 1,547. — Pikrinsäureverbindung $C_{11}H_{12}O.C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 105°.
Trimolekulare Verbindung $(C_{11}H_{12}O)_3$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 168° (STÖRMER, *A.* **312**, 302).

7. Alkylirte Cumarone $C_{12}H_{14}O$.

1) ***4-Tertiärbutylcumaron*** $(CH_3)_3C.C_8H_5O$. Flüssig. Kp: 238—241° (STÖRMER, *A.* **312**, 308).

2) ***3-Methyl-6-Isopropylcumaron*** $(CH_3)[(CH_3)_2CH]C_8H_4O$. Flüssig. Kp: 241—242°. D^{16}: 1,0145. n_D^{16}: 1,5363 (STÖRMER, *A.* **312**, 307).

3) ***3-Isopropyl-6-Methylcumaron*** $(CH_3)[(CH_3)_2CH]C_8H_4O$. Flüssig. Kp: 238—240° D^{17}: 1,0166. n_D^{17}: 1,5294 (STÖRMER, *A.* **312**, 307).

4) ***1,3,4,6-Tetramethylcumaron*** $(CH_3)_4C_8H_2O$. Halbfeste Masse, die bei 18° erstarrt. Kp: 241—242° (STÖRMER, *A.* **312**, 306).

8. Arylirte Oxycumarone $C_{20}H_{14}O_2$.

1) ***1,2-Diphenyl-4-Oxycumaron:*** *B.* 20 g Benzoïn (S. 163) und 31 g Hydrochinon (Spl. Bd. II, S. 571) werden zusammengeschmolzen und mit 80 g 73%iger Schwefelsäure 20 Minuten auf 120—150° erhitzt (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1041). — Farblose Nadeln (aus Chloroform und Petroleumäther). Schmelzpunkt: 158—160°.

O; C.C6H5; HO; C.C6H5

Acetylderivat $C_{22}H_{16}O_3 = C_{20}H_{13}O_2(C_2H_3O)$. Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 137° (J., M., *Soc.* **75**, 1042).

2) ***1,2-Diphenyl-3 oder 5-Oxycumaron*** $HO.C_6H_3<{}^{O}_{C(C_6H_5)}>C.C_6H_5$. *B.* 40 g Benzoïn (S. 163) und 62 g Resorcin (Spl. Bd. II, S. 564) werden zusammengeschmolzen und mit 73%iger Schwefelsäure (160 g) 15 Minuten auf 120—130° erhitzt (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1040). — Weisse Nadeln (aus Chloroform und Petroleumäther). Schmelzp.: 117,5°. Die Lösung in Alkohol zeigt violette Fluorescenz.
Acetylderivat $C_{22}H_{16}O_3 = C_{20}H_{13}O_2(C_2H_3O)$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 117° (J., M., *Soc.* **75**, 1040).

9. 1,2-Diphenyl-3-Methyl-6-Isopropylcumaron $C_{24}H_{22}O$ =

C3H7 O; C.C6H5; C.C6H5; CH3

B. Neben Desylthymol (S. 199) durch Condensation von Benzoïn (S. 163) mit Thymol (Spl. Bd. II, S. 463) mittels 73%iger Schwefelsäure (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1038). — Nadeln aus Ligroïn oder Alkohol (mit Krystall-Alkohol). Schmelzp.: 115—116°. Sublimirt bei 100°.

B. *Carbonsäuren (*S. 730—733*).

Vor 1. Oxetoncarbonsäure $C_8H_{12}O_4$ = $CH_2.O$ — $O.CH_2$ / $CH_2.CH_2.C.CH(CO_2H).CH_2$ *s. Hptw. Bd. I, S. 786.*

1a. Säuren $C_9H_6O_4$.

1) ***Oxycumarilsäure, 5-Oxycumaroncarbonsäure(1):*** *s. Hptw. Bd. II, S. 1861—1862.*

HO; O; C.CO2H; CH

2) ***Ketocumarancarbonsäure, Cumaranon(2)-Carbonsäure(1)*** $C_6H_4<^{O}_{CO}>CH.CO_2H$. Methylester $C_{10}H_8O_4 = C_9H_5O_4(CH_3)$. Schmelzp.: 105° (FRIEDLÄNDER, *B.* **32**, 1868).
Aethylester $C_{11}H_{10}O_4 = C_9H_5O_4(C_2H_5)$. *B.* Durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf Phenoxyessigsäure-o-Carbonsäure-Diäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1497, Z. 8 v. o.) in Benzol bei Gegenwart weniger Tropfen absoluten Alkohols (FR., *B.* **32**, 1868; D.R.P. 105200; *C.* **1900** I, 495). — Nadeln oder Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 65°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn. Mit Wasserdampf flüchtig. Beim Durchleiten von Dampf durch die alkalische Lösung geht Cumaranon (S. 528) über.

Ib. Dioxycumarilsäuren $C_9H_6O_5$.

1) ***3,5-Dioxycumaroncarbonsäure(1):***

OH / —CH / >C.CO₂H / HO· / —O

Monochlor-3,5-Dimethoxycumarilsäure $C_{11}H_9O_5Cl = (CH_3O)_2C_6HCl<^{CH}_{O}>C.CO_2H$. *B.* Aus Dichlorlimettin (S. 468) und KOH (TILDEN, BURROWS, *Soc.* **81**, 511). — Schmelzp.: 189°.

Dichlor-3,5-Dimethoxycumarilsäure $C_{11}H_8O_5Cl_2 = (CH_3O)_2C_6Cl_2<^{CH}_{O}>C.CO_2H$. *B.* Aus Trichlorlimettin (Hptw. Bd. III, S. 636) und KOH (T., B., *Soc.* **81**, 511). — Schmelzp.: 259°.

Brom-3,5-Dimethoxycumarilsäure $C_{11}H_9O_5Br = (CH_3O)_2C_6HBr<^{CH}_{O}>C.CO_2H$. *B.* Aus Dibromlimettin (S. 468) durch Kochen mit 10%iger Kalilauge (T., B., *Soc.* **81**, 509). — Krystalle aus Essigsäure. Schmelzp.: 239°. — $K.C_{11}H_8O_5Br$. Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol).

Methylester $C_{12}H_{11}O_5Br = C_{11}H_8O_5Br(CH_3)$. Aus dem Kaliumsalz (s. o.) und Methyljodid in Methylalkohol (T., B.). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 181°.

2) *Derivat einer* ***Dioxycumarilsäure*** $(OH)_2C_6H_2<^{O}_{CH}>C.CO_2H$ *s. auch Hptw. Bd. II, S. 1960.*

2. *Säuren $C_{10}H_8O_3$ (*S. 730*).

2) ***5-Methylcumarilsäure:***

O / H₃C· / C.CO₂H / CH

B. Aus dem Dibromid des 4-Methylcumarins (Spl. Bd. II, S. 971) mit alkoholischer Kalilauge (STÖRMER, *A.* **312**, 282). — Nadeln. Schmelzpunkt: 156°. Liefert bei Destillation mit Natronkalk 5-Methylcumaron (S. 524).

3. *Säuren $C_{10}H_8O_4$ (*S. 730—731*).

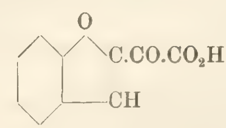
1) ****5-Oxy-2-Methylcumarilsäure:***

C.CH₃ / HO· / C.CO₂H / O

(*S. 730—731*). *B.* Durch Kochen einer Lösung von α-Chlor-β-Methylumbelliferon (Spl. Bd. II, S. 1041) mit der fünffachen Menge 10%iger Natronlauge, bis die Flüssigkeit rothgefärbt erscheint (v. PECHMANN, HANKE, *B.* **34**, 360). — Nadeln mit $^1/_2 H_2O$ aus Wasser. Die alkalischen Lösungen fluoresciren himmelblau. Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Erwärmen violett und dann durch wenig Wasser blau gefärbt. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung braunroth.

Bromderivat $OH.C_6H_2Br<^{O}_{C(CH_3)}>C.CO_2H$ s. Bromoxy-β-Methylcumarilsäure *Hptw. Bd. II, S. 1953.*

3a. Cumaroylameisensäure, Benzfurylglyoxylsäure $C_{10}H_6O_4$ =



B. Aus 1-Acetocumaron (S. 530) und Permanganat unter Eiskühlung (STÖRMER, *A.* **312**, 332). — Nadeln. Schmelzp.: 156°. Sehr leicht löslich in Wasser und organischen Mitteln.

4. *Säuren $C_{10}H_8O_5$ (*S. 731*).

S. 731, Z. 15 v. u. die Structurformel muss lauten:

OH / —C.CH₃ / HO· / C.CO₂H / O

2) ***5,6-Dioxy-2-Methylcumarilsäure:***

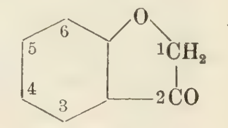
Dimethyläthersäure $C_{12}H_{12}O_5 = (CH_3.O)_2C_6H_2<{C(CH_3) \atop O}>C.CO_2H$. *B.* Durch 10—15 Minuten langes Kochen des α-Chlor-β-Methyl-daphnetin-Dimethyläthers (Spl. Bd. II, S. 1125, Z. 4 v. o.) mit überschüssiger Natronlauge (v. Pechmann, Hanke, *B.* **34**, 361). — Blättchen (aus Alkohol oder Essigsäure). Schmelzp.: 184°. Die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen grün, dann blau.

7. 1-Methoäthylcumaranon(2)-Carbonsäure(1), Isopropylketocumarancarbonsäure $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_4<{CO \atop O}>C(C_3H_7).CO_2H$.

Aethylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_{12}H_{11}O_4(C_2H_5)$. *B.* Aus Natrium-Salicylsäureester und α-Bromisovaleriansäureester (Hptw. Bd. I, S. 485) neben α-Phenoxyisovalerian-o-Carbonsäureester (Spl. Bd. II, S. 890) (Bischoff, *B.* **33**, 1403). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 77—78°.

C. *Ketone (*S. 733*).

S. 733, Z. 10 v. o. statt: „$C_9H_6O_4$" lies: „C_8H_6O".



1a. Ketocumaran, Cumaranon $C_8H_6O_2$ = und Hydroxylderivate.

B. Beim Durchleiten von Wasserdampf durch alkalische Lösungen der Ketocumarancarbonsäureester (S. 527) (Friedländer, *B.* **32**, 1868). Beim Kochen von 1²-Brom-2-Acetoxyacetophenon (S. 104) mit Kreide und Wasser (Fr., Neudörfer, *B.* **30**, 1081). Durch 10 Minuten langes Kochen von 5 g Phenoxyessigsäure (Spl. Bd. II, S. 362) mit 8 g P_2O_5 in 15 g Benzol, neben einer rothen Verbindung $C_{16}H_{10}O_3$ (s. u.) (Störmer, Bartsch, *B.* **33**, 3177). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 97° (Fr., N.); 101—102° (St., B.). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Ligroïn, sonst leicht löslich. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen, denen es einen charakteristischen, süsslichen Geruch verleiht. Bräunt sich an der Luft. Reducirt Fehling'sche Lösung. Löst sich, in feiner Vertheilung, rasch in Natronlauge; in der Kälte wird durch Säuren die unveränderte Substanz wieder abgeschieden, in der Wärme tritt Zersetzung unter Bildung von Salicylaldehyd (S. 49) ein. PCl_5 erzeugt 2,2-Dichlorcumaran (Spl. Bd. II, S 683). Condensirt sich mit Benzaldehyd zu Benzalcumaranon (S. 531) (vgl. Feuerstein, v. Kostanecki, *B.* **31**, 1759).

Verbindung $C_{16}H_{10}O_3 = C_6H_4<{O \atop CO}>C:C<{CH_2 \atop C_6H_4}>O$ (?). *B.* Entsteht neben Cumaranon (s. o.), bei der Einwirkung von P_2O_5 auf in Benzol gelöste Phenoxyessigsäure (St., B., *B.* **33**, 3179). — Rothbraune Masse. Löslich in Alkalien mit dunkelrother Farbe.

Cumaranonsemicarbazon $C_9H_9O_2N_3 = C_6H_4<{O —— CH_2 \atop C(:N.NH.CO.NH_2)}>$. Gelblichweisse, krystallinische Masse aus Alkohol. Schmelzp.: 231°. Fast unlöslich in Wasser und verdünntem Alkohol (Störmer, Bartsch, *B.* **33**, 3178).

Cumaranonoxim $C_8H_7O_2N = C_6H_4<{O — CH_2 \atop C(:N.OH)}>$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 159°. Löslich in heissem Alkohol und Aether (St., B., *B.* **33**, 3178).

Isonitrosocumaranon $C_8H_5O_3N = C_6H_4<{O \atop CO}>C:N.OH$. *B.* Durch 5—6-stdg. Einwirkung einer Lösung von 5 g Natrium in 60 g Alkohol auf eine Suspension von 5 g 1-Nitrocumaron (Spl. Bd. II, S. 983, Z. 4 v. o. als 4-Nitrocumaron aufgeführt) in 60 g Alkohol, neben Salicylsäure, Salicylaldehyd, Blausäure und anderen Producten (Störmer, Kahlert, *B.* **35**, 1644). — Gelbliche Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 172° (unter Gasentwickelung). Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Benzol und kaltem Wasser. Durch Kochen mit Natronlauge entsteht Salicylsäure. Natriumäthylat fällt aus der conc. Lösung ein orangegelbes, beim Erhitzen verpuffendes Natriumsalz. Beim Kochen mit verdünnten Säuren bildet sich o-Oxyphenylglyoxylsäure (Hpwt. Bd. II, S. 1771) neben Hydroxylamin. Phenylhydrazin erzeugt ein gelbes Hydrazoxim vom Schmelzp.: 155—156°.

5-Oxycumaranon(2) $C_8H_6O_3$ =
B. Durch Kochen von rohem, öligen ω-Brom-Resacetophenondiacetat (S. 106, Z. 4 v. u.) mit verdünnter Sodalösung (BRÜLL, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 299). — Schmelzp.: 243°. Giebt ein bei 80,5° schmelzendes Monacetylderivat.

HO·C₆H₃(O·CH₂·CO)

5,6-Dioxycumaranon(2), Anhydroglykopyrogallol $C_8H_6O_4$ =
B. Beim Kochen von 1²-Chlorgallacetophenon (S. 109) mit $CaCO_3$ und Wasser (NENCKI, *Ж.* **25**, 124; *B.* **27**, 2737; vgl. v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 71312; *Frdl.* III, 858). — Schmelzp. 224° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser. Beim Erhitzen mit Isatin und conc. Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_{16}H_9O_5N$ (s. u.). Mit Benzaldehyd und verdünnter Natronlauge entsteht Benzalanhydroglykogallol (S. 183—184).

Verbindung $C_{16}H_9O_5N = (OH)_2C_6H_2<{CO \atop O}>C:C—C_6H_4$ (?) (C, C₆H₄ verbunden durch CO.NH) *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Anhydroglykopyrogallol (s. o.) mit 1 Mol.-Gew. Isatin (Spl. Bd. II, S. 942) und conc. Salzsäure (F., RÜDT, *B.* **29**, 1752). — Rothbraune Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Löslich in NH_3 mit blauvioletter und in Natronlauge mit grüner Farbe.

Triacetylderivat $C_{22}H_{15}O_8N = C_{16}H_6(C_2H_3O)_3O_5N$. Gelbrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 227° (F., R.).

3,5-Dimethoxycumaranon(2) $C_{10}H_{10}O_4$ =
B. Beim kurzem Erwärmen von fein vertheiltem 1²-Chlor-2,4,6-Trioxyacetophenondimethyläther (S. 110) mit Soda (F., SCHNELL, *B.* **30**, 2153). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 136—138°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, sonst leicht löslich. Wird durch FEHLING'sche Lösung intensiv rothviolett gefärbt.

Ib. 1,2-Diketocumaran $C_8H_4O_3 = C_6H_4<{CO \atop O}>CO$.

2-Monoxim *s.* **Isonitrosocumaranon,** *S. 528.*

Ic. Ketone $C_9H_8O_2$.

1) ***4-Methylcumaranon(2)*** $C_9H_8O_2$ =
B. Durch Einwirkung von P_2O_5 auf in Benzol gelöste p-Kresoxyessigsäure (Spl. Bd. II, S. 434) (STÖRMER, BARTSCH, *B.* **33**, 3181). — Hellgelbe Flüssigkeit.

Semicarbazon $C_{10}H_{11}O_2N_3 = CH_3.C_8H_5O:N.NH.CO.NH_2$. Gelbliche Kryställchen. Schmelzp.: 181° (ST., B., *B.* **33**, 3181).

Oxim $C_9H_9O_2N = CH_3.C_8H_5O:N.OH$. Schmelzp.: 144° (ST., B., *B.* **33**, 3181).

2) ***5-Methylcumaranon(2)*** $CH_3.C_6H_3<{O \atop CO}>CH_2$. *B.* Durch Einwirkung von P_2O_5 auf in Benzol gelöste m-Kresoxyessigsäure (Spl. Bd. II, S. 429) (STÖRMER, BARTSCH, *B.* **33**, 3180). — Oel. Kp_{15}: 106—112°. Flüchtig mit Wasserdampf. Oxydirt sich an der Luft zu einem braunrothen Farbstoff.

Semicarbazon $C_{10}H_{11}O_2N_3 = CH_3.C_8H_5O:N.NH.CO.NH_2$. Gelblichweiss. Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in heissem Alkohol, weniger in Aether (ST., B., *B.* **33**, 3180).

Oxim $C_9H_9O_2N = CH_3.C_8H_5O:N.OH$. Gelb. Schmelzp.: 151° (ST., *B.*, *B.* **33**, 3180).

3) ***6-Methylcumaranon(2)*** $CH_3.C_6H_3<{O \atop CO}>CH_2$. *B.* Durch Einwirkung von P_2O_5 auf in Benzol gelöste o-Kresoxyessigsäure (Hptw. Bd. II, S. 738, Z. 19 v. o.) (STÖRMER, BARTSCH, *B.* **33**, 3179). — Gelblichweisse Krystalle. Schmelzp.: 102°. Leicht löslich. Flüchtig mit Wasserdampf.

Semicarbazon $C_{10}H_{11}O_2N_3 = CH_3.C_8H_5O:N.NH.CO.NH_2$. Gelbliche Kryställchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 229° (ST, B., *B.* **33**, 3180).

Oxim $C_9H_9O_2N = CH_3.C_8H_5O:N.OH$. Gelblich. Schmelzp.: 148°. Löslich in Aether, Benzol und Alkohol (ST., B., *B.* **33**, 3180).

Id. 4,6-Dimethylcumaranon(2) $C_{10}H_{10}O_2$ =

Oel (STÖRMER, BARTSCH, *B.* **33**, 3181).

Oxim $C_{10}H_{11}O_2N = (CH_3)_2C_8H_4O:N.OH$. Schmelzpunkt: 148° (ST., B.).

2. *Ketone $C_{10}H_8O_2$ (*S. 733*).

2) ***1-Acetocumaron*** $C_6H_4<\overset{O}{CH}>C.CO.CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Monochloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) auf in Benzol suspendirtes, trockenes Salicylaldehyd-Natrium (S. 49) (Störmer, *B.* **30**, 1711). — Tafeln aus Benzol. Schmelzp.: 74—75°. Leicht löslich. Riecht angenehm. Flüchtig mit Wasserdampf. Giebt beim Schmelzen mit KOH Cumaron (Spl. Bd. II, S. 980—981), bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Cumarilsäure (Spl. Bd. II, S. 980). Bei der Oxydation mit Permanganat unter Eiskühlung entsteht Cumaroylameisensäure (S. 527) (St., *A.* **312**, 332).

Oxim $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4<\overset{CH}{O}>C.C(:N.OH).CH_3$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 150°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Ligroïn (St., Calov, *B.* **34**, 775).

1-Aceto-4-Chlorcumaron $C_{10}H_7O_2Cl$ = [Strukturformel: Cl-substituierter Benzolring mit O, C.CO.CH₃, CH]
B. Aus 5-Chlorsalicylaldehyd-Natrium (S. 50) und Monohloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) (Störmer, *A.* **312**, 333). — Krystalle. Schmelzpunkt: 104°. Ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — Das Oxim schmilzt bei 162—164°, das Phenylhydrazon bei 90—92°.

1-Bromaceto-Cumaron $C_{10}H_7O_2Br = C_6H_4<\overset{O}{CH}>C.CO.CH_2Br$. *B.* Aus Acetocumaron und Brom (St., *A.* **312**, 332). — Krystalle. Schmelzp.: 89°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Aether und CS_2.

1-Aceto-4-Bromcumaron $C_{10}H_7O_2Br = BrC_6H_3<\overset{O}{CH}>C.CO.CH_3$. *B.* Aus 5-Bromsalicylaldehyd-Natrium (S. 50) und Monochloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) (St., *A.* **312**, 333). — Nadeln. Schmelzp.: 109—110°. Leicht sublimirend. — Das Semicarbazon schmilzt bei 218°, das Oxim bei 160—161°, das Phenylhydrazon bei 164°.

2a. 1-α-Furfuralcumaranon(2) $C_{13}H_8O_3 = C_6H_4<\overset{O}{CO}>C:CH.C_4H_3O$.

1-α-Furfural-5-Methoxycumaranon $C_{14}H_{10}O_4$ = [Strukturformel: $CH_3.O$-Benzolring mit —O, —CO, >C:CH.C₄H₃O]
B. Aus Exo-Brompaeonolacetat (S. 107), Furfurol (S. 517) und wenig Alkali (Brüll, Friedländer, *B.* **30**, 302). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 136°.

1-α-Furfural-3,5-Dimethoxycumaranon $C_{15}H_{12}O_5$ = [Strukturformel: $CH_3.O$-Benzolring mit —O, —CO, >C:CH.C₄H₃O, O.CH₃]
B. Aus 1²-Chlor-2,4,6-Trioxyacetophenondimethyläther oder 3,5-Dimethoxyketocumaran(2) (S. 529) und Furfurol (S. 517) (Friedländer, Schnell, *B.* **30**, 2155). — Bräunlichgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 177—179°. Lösung in conc. Schwefelsäure orangeroth, beim Verdünnen mit Wasser gelb.

1-α-Furfural-5,6-Dioxycumaranon $C_{13}H_8O_5 = (HO)_2C_6H_2<\overset{O}{CO}>C:CH.C_4H_3O$ *s. Hptw. Bd. III, S. 728, Nr. 6.*

3. *Ketone $C_{15}H_{10}O_2$ (*S. 733*).

1) * ***α-Benzoylcumaron, 1-Benzoylcumaron, α-Cumarylphenylketon*** $C_6H_4<\overset{CH}{O}>C.CO.C_6H_5$ (*S. 733*). *B.* Beim Eintragen von conc. Kalilauge in die warme Lösung von Acetyl-2-oxybenzalacetophenondibromid (Hptw. Bd. III, S. 228, Z. 5 v. u.) in Alkohol (v. Kostanecki, Tambor, *B.* **29**, 237). — Kp: 360°. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure und Cumaron (Spl. Bd. II, S. 980—981).

1-Benzoyl-4-Brombenzfuran $C_{15}H_9O_2Br$ = [Strukturformel: Br-Benzolring mit CH, C.CO.C₆H₅, O]
B. Beim Schütteln von 5-Brom-2-Acetoxybenzalacetophenondibromid (Hptw. Bd. III, S. 229, Z. 11 v. o.), suspendirt in Alkohol, mit Kalilauge (3 : 5) (v. K., Oppelt, *B.* **29**, 248). Beim Behandeln des aus 2-Oxybenzalacetophenon (Hptw. Bd. III, S. 247, Z. 2 v. o.) und Brom erhaltenen Reactionsproducts mit Alkalien (v. K., O.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 136—138°.

2) ***1-Benzalcumaranon(2)***

$C_6H_4<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_5$

B. Bei Einwirkung von conc. Salzsäure auf die alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen Ketocumaran (S. 528) und Benzaldehyd (Friedländer, Neudörfer, *B.* **30**, 1077; vgl. Feuerstein, v. Kostanecki, *B.* **31**, 759). Aus 1^2-Brom-2-Acetoxyacetophenon (S. 104), Benzaldehyd und Alkali (F., N.). — Gelbliche Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 108°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, sonst leicht löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure orangegelb. Natronlauge zersetzt die Verbindung erst bei längerem Kochen unter Bildung eines rothvioletten Harzes und Benzoësäure.

Wie das Benzalcumaranon selbst ursprünglich als Flavon (vgl. S. 560) *aufgefasst war, so auch eine grosse Anzahl der nach der gleichen Bildungsreaction erhaltenen Körper; solche sind im Folgenden — der heutigen veränderten Auffassung* (*vgl. F., v. K., B.* ***31**, 1759*) *entsprechend — sämmtlich als Benzalcumaranonderivate formulirt.*

1-o-Oxybenzalcumaranon $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Cumaranon (S. 528) und Salicylaldehyd (S. 49) durch Erhitzen in alkoholischer Lösung mit conc. Salzsäure (Störmer, Bartsch, *B.* **33**, 3178). — Gelbliche, feinkrystallisirte Masse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 208° (unter Zersetzung). Löslich in Aether und heissem Alkohol. In Alkalien mit intensiv rother Farbe löslich.

1-p-Oxybenzalcumaranon $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_4.OH$. Grünlich-gelbe, krystallinische Masse. Schmelzp.: 242° (unter Zersetzung) (St., B., *B.* **33**, 3178).

Methyläther, Anisalcumaranon $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_4(O.CH_3)^4$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf 4-Methoxy-2'-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid (S. 168) (Herstein, v. Kostanecki, *B.* **32**, 319). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 133,5—134,5°. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle roth und erzeugt eine orangefarbene Lösung. Beim Kochen mit Natriumalkoholat entsteht eine grüne Lösung, aus welcher Wasser ein alkaliunlösliches Harz fällt.

1-Benzal-5-Methoxycumaranon $C_{16}H_{12}O_3$ = $CH_3.O.C_6H_3<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Exo-Brompäonolacetat (S. 107) und Benzaldehyd in Gegenwart von Alkali (Brüll, Friedländer, *B.* **30**, 301). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 143,5°. Unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge. Lösung in conc. Schwefelsäure gelb.

1-m-p-Dioxybenzalcumaranon $C_{15}H_{10}O_4 = C_6H_4<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Cumaranon (S. 528) und Protokatechualdehyd (S. 72) in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von conc. Salzsäure (Friedländer, Neudörfer, *B.* **30**, 1082). — Bräunlichgelbe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 224°. Lösung in Soda und verdünnter Natronlauge braunroth, in conc. blauviolett, in conc. Schwefelsäure orange. Färbt Thonerde- orange, Eisen- und Chrom-Beizen braun. — Die Acetylverbindung schmilzt bei 134°.

Methylenäther, Piperonalcumaranon $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Methylen-3,4-dioxy-2'-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid (S. 168) (Feuerstein, v. Kostanecki, *B.* **32**, 316). Aus Cumaranon (S. 528) und Piperonal (S. 75) (Fr., N., *B.* **30**, 1083). — Intensiv gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 192°. Löst sich in conc. Schwefelsäure eosinroth. Beim Kochen mit Natriumalkoholat färbt sich die Lösung grün, dann blau und scheidet auf Wasserzusatz ein alkaliunlösliches Harz ab. Bildet ein rothes, durch Wasser dissociirbares HCl-Additionsproduct.

1-m-Oxybenzal-5-Oxycumaranon $C_{15}H_{10}O_4$ = $HO.C_6H_3<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus 5-Oxycumaronon(2) (S. 529) und m-Oxybenzaldehyd (S. 57) (Brüll, Fr., *B.* **30**, 300). — Gelbe Nädelchen aus Wasser. Zersetzt sich bei ca. 240°. Lösung in conc. Schwefelsäure, sowie in Alkalien gelb.

1-Benzal-3,5-Dimethoxycumaranon $C_{17}H_{14}O_4$ = $(CH_3.O)_2C_6H_2<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Acetophloroglucin-4,6-Dimethyläther (S. 110) oder 3,5-Dimethoxycumaranon(2) (S. 529) und Benzaldehyd, in Gegenwart von etwas NaOH (Fr., Schnell, *B.* **30**, 2154). — Fast farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelz-

punkt: 150—152°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, ziemlich schwer löslich in verdünntem Alkohol. Lösung in conc. Schwefelsäure orangegelb, beim Verdünnen mit Wasser farblos.

1-Benzal-3,5-Dimethoxybromcumaranon $C_{17}H_{13}O_4Br = (CH_3O)_2C_6HBr<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von conc. alkoholischer Kalilauge auf 4′,6′-Dimethoxy-2′-Acetoxy-Brom-Benzalacetophenondibromid (S. 168) (v. K., Tambor, *B.* **32**, 2264). — Nädelchen (aus viel Benzol). Schmelzp.: 223°.

1-Benzal-3,5-Diäthoxybromcumaranon $C_{19}H_{17}O_4Br = (C_2H_5O)_2C_6HBr<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von conc. alkoholischer Kalilauge auf 4′,6′-Diäthoxy-2′-Acetoxy-Brom-Benzalacetophenondibromid (S. 168) (v. K., T., *B.* **32**, 2266). — Gelbliche Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt: 205°.

1-Benzal-5,6-Dioxycumaranon $C_{15}H_{10}O_4$ = *s.* **Benzalanhydroglykogallol** *Hptw. Bd. III, S. 248, Z. 28 bis 34 v. o. (daselbst nach früherer Auffassung als Dioxyflavon aufgeführt) u. Spl. Bd. III, S. 183—184.*

[Strukturformel: HO·, OH am Benzolring, —O— und —CO— zu >C:CH.C_6H_5]

Monomethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = (HO)(CH_3.O)C_6H_2<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzalanhydroglykogallol (s. o.) mit CH_3J, Natronlauge + Holzgeist (auf dem Wasserbade) (Fr., Löwy, *B.* **29**, 2432). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 158°. Löslich in Vitriolöl mit orangegelber Farbe.

Dimethyläther $C_{17}H_{14}O_4 = C_{15}H_8O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzalanhydroglykogallol (vgl. oben), überschüssigem CH_3J und methylalkoholischer Natronlauge bei 100—120° (Fr., L.). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 148—149,5°. Unlöslich in Alkalien, löslich in Vitriolöl unter Orangefärbung.

Diäthyläther $C_{19}H_{18}O_4 = C_{15}H_8O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Benzalanhydroglykogallol (vgl. oben) mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. C_2H_5J und 2 Mol.-Gew. KOH + Alkohol (Kesselkaul, v. K.). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 115°. Destillirt unzersetzt. Wird von Vitriolöl orange gefärbt.

Diacetylderivat $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8O_4(C_2H_3O)_2$. Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 201° (K., v. K.).

Dibenzoylderivat $C_{29}H_{18}O_6 = C_{15}H_8O_4(C_7H_5O)_2$. Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 192,5—194° (Fr., L.).

Dichlorbenzal-5,6-Dioxycumaranon $C_{15}H_8O_4Cl_2 = (HO)_2C_6H_2<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus 1²-Chlorgallacetophenon (S. 109), Dichlorbenzaldehyd und Kalilauge (Fr., L., *B.* **29**, 2434). — Gelbe Nadeln. Schmilzt gegen 210° unter Zersetzung. — Das **Diacetylderivat** schmilzt bei 189—191° unter Zersetzung (Fr., L.).

m-Nitrobenzal-5,6-Dioxycumaranon $C_{15}H_9O_6N = (HO)_2C_6H_2<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus 1²-Chlorgallacetophenon (S. 109), m-Nitrobenzaldehyd (S. 10) und starker Kalilauge (Fr., L., *B.* **29**, 2434). — Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 219—221°. — Das **Diacetylderivat** schmilzt bei 218—219° unter Zersetzung (Fr., L.).

p-Dimethylaminobenzal-5,6-Dioxycumaranon $C_{17}H_{15}O_4N = (HO)_2C_6H_2<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus 1²-Chlorgallacetophenon (S. 109), Dimethyl-p-Aminobenzaldehyd (S. 13) und Natronlauge (Fr., L., *B.* **29**, 2434). — Dunkelrothe Täfelchen. Schmelzp.: 203°. Aeusserst schwer löslich in Alkohol u. s. w. — Das **Diacetylderivat** schmilzt bei 182° (Fr., L.).

1-m-p-Dioxybenzal-5-Oxycumaranon $C_{15}H_{10}O_5$ = [Strukturformel: HO· am Benzolring, —O— und —CO— zu >C:CH.$C_6H_3(OH)_2$]. *B.* Durch Condensation von 5-Oxycumaranon(2) (S. 529) mit Protokatechualdehyd (S. 72) in conc. alkoholischer Lösung mittels rauchender Salzsäure (Brüll, Friedländer, *B.* **30**, 299). — Hellgelbe Nädelchen. Lösung in conc. Schwefelsäure orangeroth, nach Zusatz von Wasser gelb, in Natronlauge rothviolett. Giebt mit HCl ein rothes, durch Wasser zersetzliches Additionsproduct.

1-m-p-Dimethoxybenzal-5-Aethoxycumaranon $C_{19}H_{18}O_5 = C_2H_5O.C_6H_3<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_3(O.CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von conc. alkoholischer Kalilauge auf 3,4-Dimethoxy-4′-Aethoxy-2′-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid (S. 169) (v. Kostanecki, Rózycki, *B.* **32**, 2258). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 148—149°.

1-m-Methoxy-p-Aethoxybenzal-5-Aethoxycumaranon $C_{20}H_{20}O_5 = C_2H_5O.C_6H_3<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_3(O.CH_3)(O.C_2H_5)$. *B.* Durch Einwirkung von conc. alkoholischer Kalilauge auf 3-Methoxy-4,4'-Diäthoxy-2'-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid (S. 168) (v. K., R., *B.* **32**, 2260)) — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 133—135°.

1-m-p-Methylendioxybenzal-5-Methoxycumaranon $C_{17}H_{12}O_5 = CH_3.O.C_6H_3<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2$. *B.* Aus Exo-Brompaeonolacetat (S. 107) und Piperonal (S. 75) (Fr., Rüdt, *B.* **29**, 1755; Br., Fr., *B.* **30**, 302). Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Methylen-3,4-dioxy-4'-Methoxy-2'-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid (S. 169) (Emilewicz, v. K., *B.* **32**, 313). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 176° (E., v. K.); 175° (Br., Fr.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Natronlauge. Lösung in conc. Schwefelsäure eosinroth. Beim Kochen mit conc. Natriumäthylatlösung entsteht ein alkaliunlösliches Harz.

1-m-p-Methylendioxybenzal-5-Aethoxycumaranon $C_{18}H_{14}O_5 = C_2H_5O.C_6H_3<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2$. *B.* Durch Einwirkung von 30%iger Kalilauge auf Methylen-3,4-dioxy-4'-Aethoxy-2'-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid (S. 169) in Alkohol (E., v. K., *B.* **32**, 310). — Strohgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 150°. Lösung in conc. Schwefelsäure eosinroth.

Triacetat des 1-m-p-Dioxybenzal-5-Oxycumaranons $C_{21}H_{16}O_8 = CH_3.CO.O.C_6H_3<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_3(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Aus 1-m,p-Dioxybenzal-5-Oxycumaron (S. 532) und Essigsäureanhydrid (Br., Fr., *B.* **30**, 300). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 168°.

1-m-p-Methylendioxybenzal-5-Methoxybromcumaranon $C_{17}H_{11}O_5Br = CH_3.O.C_6H_2Br<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_3:O_2:CH_2$. *B.* Aus Dibrompäonol (S. 107) und Piperonal (S. 75) (Br., Fr., *B.* **30**, 302). — Gelbe Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 240—241°. Sehr wenig löslich.

1-o-Oxybenzal-5,6-Dioxycumaranon $C_{15}H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_2<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus 1²-Chlorgallacetophenon (S. 109) und Salicylaldehyd (S. 49), gelöst in verdünntem Alkohol und etwas conc. Kalilauge (Fr., Löwy, *B.* **29**, 2433). — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 214—216°. Unlöslich in Wasser, Aether und Benzol. Löst sich in Natronlauge violettroth, in Vitriolöl orange.

Triacetylderivat $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7O_5(C_2H_3O)_3$. Nadeln. Schmelzp.: 160° (Fr., L.).

1-m-Oxybenzal-5,6-Dioxycumaranon $C_{15}H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_2<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus 1²-Chlorgallacetophenon (S. 109), m-Oxybenzaldehyd (S. 57) und Kalilauge (Fr., L.). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 221—223°. — Das Triacetylderivat schmilzt bei 166—167° (Fr., L.), das Tribenzoylderivat bei 173° (Fr., L.).

1-p-Oxybenzal-5,6-Dioxycumaranon $C_{15}H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_2<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Analog dem m-Derivat (s. o.) (Fr., L.). — Rhomboëdrische, gelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 220°. — Das Triacetylderivat schmilzt bei 199—201° (Fr., L.).

1-m-p-Methylendioxybenzal-3,5-Dimethoxycumaranon $C_{18}H_{14}O_6 =$

$CH_3.O$ — (Benzolring mit —O— und —CO— zum $>C:CH.C_6H_3:O_2:CH_2$), $O.CH_3$

B. Aus 1²-Chlor-2,4,6-Trioxyacetophenondimethyläther oder 3,5-Dimethoxycumaranon (2) (S. 529) und Piperonal (Friedländer, Schnell, *B.* **30**, 2154). — Gelbe Kryställchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 220—224°. Lösung in conc. Schwefelsäure carminroth.

1-m-p-Methylendioxybenzal-3,5-Dimethoxybromcumaranon $C_{18}H_{13}O_6Br = (CH_3O)_2C_6HBr<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf 2'Acetoxy-4',6'-Dimethoxy-Methylen-3,4-dioxydibromchalkon (v. Kostanecki, Tambor, *B.* **32**, 2268). — Gelbe, mikroskopische Kryställchen (aus Eisessig oder Pyridin-Alkohol). Schmelzp.: 274°. Die Pyridin-Alkohol-Lösung fluorescirt grün. Lösung in conc. Schwefelsäure carminroth.

1-m-p-Methylendioxybenzal-5,6-Dioxycumaranon $C_{16}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_2<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_3:O_2:CH_2$. *B.* Aus 1²-Chlorgallacetophenon, Piperonal und Kalilauge (Fr., Löwy,

B. **29**, 2435). — Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 221°. Sehr wenig löslich in Alkohol u.s.w. Löst sich in Natronlauge braunroth, in Vitriolöl roth. — Diacetylderivat. Gelbe Nadeln (Fr., L.). — Dibenzoylderivat. Schmelzp.: 178° (Fr., L.).

4. Ketone $C_{16}H_{12}O_2$.

1) ***1-p-Toluylcumaron*** $C_6H_4<^{O}_{CH}>C.CO.C_6H_4.CH_3$ *siehe α-Cumaryl-p-Tolylketon, Hptw. Bd. III. S. 249.*

2) ***1-Benzal-4-Methylcumaranon(2):***

1-o-Oxybenzal-4-Methylcumaranon $C_{16}H_{12}O_3 = CH_3.C_8H_3O_2:CH.C_6H_4.OH$. Gelbbraune Nadeln. Zersetzt und verflüchtigt sich bei 210° (Störmer, Bartsch, *B.* **33**, 3181).

$H_3C\cdot$ [Benzolring]$<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_5$

1-p-Oxybenzal-4-Methylcumaranon $C_{16}H_{12}O_3 = CH_3.C_8H_3O_2:CH.C_6H_4.OH$. Gelbbraune Krystalle. Zersetzt sich bei 163°, ohne zu schmelzen (St., B., *B.* **33**, 3181).

3) ***1-Benzal-5-Methylcumaranon(2)*** $CH_3.C_8H_3O_2:CH.C_6H_5$. 1-o-Oxybenzal-5-Methylcumaranon $C_{16}H_{12}O_3 = CH_3.C_8H_3O_2:CH.C_6H_4.OH$. Gelbbraun. Zersetzt sich unter theilweisem Schmelzen bei 192°. In Alkalien mit rother Farbe löslich (Störmer, Bartsch, *B.* **33**, 3180).

1-p-Oxybenzal-5-Methylcumaranon $C_{16}H_{12}O_3 = CH_3.C_8H_3O_2:CH.C_6H_4.OH$. Gelblichbraun. Zersetzt und verflüchtigt sich bei 212°, fast ohne zu schmelzen. Die alkalische Lösung ist intensiv roth gefärbt (St., B., *B.* **33**, 3181).

4) ***1-Benzal-6-Methylcumaranon(2)*** $CH_3.C_8H_3O_2:CH.C_6H_5$. 1-o-Oxybenzal-6-Methylcumaranon $C_{16}H_{12}O_3 = CH_3.C_8H_3O_2:CH.C_6H_4.OH$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich bei 196°. In Alkalien mit intensiv rother Farbe löslich (Störmer, Bartsch, *B.* **33**, 3180).

1-p-Oxybenzal-6-Methylcumaranon $C_{16}H_{12}O_3 = CH_3.C_8H_3O_2:CH.C_6H_4.OH$. Gelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 210—215° (St., B., *B.* **33**, 3180).

5. 1-Cinnamyliden-5,6-Dioxycumaranon(2)

$C_{17}H_{12}O_4 =$ (OH)(HO·)[Benzolring]$<^{O}_{CO}>C:CH.CH:CH.C_6H_5$

B. Aus molekularen Mengen von Zimmtaldehyd und 5,6-Dioxycumaranon(2) (S. 529) durch verdünnte Natronlauge (Haller, v. Kostanecki, *B.* **30**, 2951). — Bräunlichgelbe Nadeln aus Alkohol. Löslich in conc. Schwefelsäure mit fuchsinrother, in Alkalien mit violetter Farbe. Färbt Thonerdebeizen orangeroth.

Diäthyläther $C_{21}H_{20}O_4 = (C_2H_5O)_2C_6H_2<^{O}_{CO}>C:CH.CH:CH.C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 123° (H., v. K., *B.* **30**, 2952).

Diacetat $C_{21}H_{16}O_6 = (CH_3.CO.O)_2C_6H_2<^{O}_{CO}>C:CH.CH:CH.C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus Alkohol, welche sich durch die Einwirkung des Lichtes in eine weisse Verbindung verwandeln. Schmelzp.: 176° (H., v. K., *B.* **30**, 2951).

6. Dicumarylketon, Bisbenzfurylketon $C_{17}H_{10}O_3 =$

[Benzolring]$<^{O}_{CH}>$C—CO—C$<^{O}_{HC}>$[Benzolring]

B. Aus 1-Bromaceto-Cumaron (S. 530) und Natrium-Salicylaldehyd (Störmer, *A.* **312**, 332). — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 154°. Löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol.

Oxim $C_{17}H_{11}O_3N = C_6H_4<^{CH}_{O}>C.C(:N.OH).C<^{CH}_{O}>C_6H_4$. Nädelchen. Schmelzp.: 222—223° (unter Zersetzung). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser, Petroleumäther und Chloroform (St., Calov, *B.* **34**, 775).

XIX. *Dreikernige Furankörper (*S. 733—737*).

A. *Alkylderivate (*S. 733—734*).

Vor I. Dihydro-β-Naphto-α-furan, β-Naphto-α-furandihydrür $C_{12}H_{10}O$ = Formel I.

Formel I | Formel II

1,2-Dichlorderivat, Naphtodichlordihydrofuran $C_{12}H_8OCl_2$ = Formel II. *B.* Aus β-Naphto-α-furan (s. u.) und Chlor in Aetherlösung (Störmer, *A.* **312**, 327). — Verfilzte Krystallmasse. Schmelzp.: 74°. Spaltet leicht 1 HCl ab.

Vor I. Verbindungen $C_{12}H_8O$.

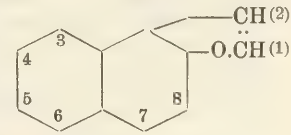
1) ***α-Naphtofuran:***
V. Im Steinkohlentheer (Boes, *C.* **1902** I, 1356). *B.* Beim 8- bis 10-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen α-Naphtol, Chloracetal (Spl. Bd. I, S. 472) und in der 10-fachen Menge absolutem Alkohol gelöster Kalilauge auf 200° (J. Hesse, *B.* **30**, 1438). Aus α-Naphtoxyacetal (Spl. Bd. II, S. 503) durch Erhitzen mit Eisessig + $ZnCl_2$ (Störmer, Gieseke, *B.* **30**, 1703; St., *A.* **312**, 310). — Blättchen. Schmelzp.: 59°. Kp: 288° (H.). Schmelzp.: gegen — 7°. Kp_{755}: 282—284° (uncorr.). D^{14}: 1,1504. n_D^{16}: 1,634 (St.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Addirt Halogen. Löst sich in conc. Schwefelsäure hellgrün, beim Erwärmen blaugrün; beim Uebersättigen mit NaOH wird die Lösung braun. — Pikrinsäure-Verbindung $C_{12}H_8O.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 113° (St.).

1- (oder 2)-Chlor-α-Naphtofuran $C_{12}H_7OCl = C_{10}H_6<^{O.CCl}_{CH}$ oder $C_{10}H_6<^{O.CH}_{CCl}$.
B. Man addirt zu 1 Mol.-Gew. α-Naphtofuran in Aetherlösung 2 At.-Gew. Chlor und behandelt das Reactionsproduct mit alkoholischer Kalilauge (Störmer, *A.* **312**, 330). — Nadeln. Schmelzp.: 47°. Löslich in Aether und Aceton, schwer löslich in verdünntem Alkohol.

1- (oder 2)-Brom-α-Naphtofuran $C_{12}H_7OBr$. Wollige Krystalle. Schmelzp.: 76° (St., *A.* **312**, 330).

Dibrom-α-Naphtofuran $C_{12}H_6OBr_2$. Nadeln. Schmelzp.: 109° (St., *A.* **312**, 331).

2) ***β-Naphto-α-furan:***



V. Im Steinkohlentheer (Boes, *C.* **1902** I, 1356). — *B.* Aus β-Naphtol, Chloracetal und alkoholischem Kali analog dem α-Naphtofuran (s. o.) (Hesse, *B.* **30**, 1438). Aus β-Naphtoxyacetal (Spl. Bd. II, S. 520) durch Condensation mittels $ZnCl_2$ + Eisessig, oder aus β-Naphto-α-furancarbonsäure(1) (S. 536) durch Erhitzen mit Natronkalk (Störmer, *A.* **312**, 308; vgl. St., Gieseke, *B.* **30**, 1702). — Nadeln. Schmelzp.: 60—61°. Kp: 284—286° (uncorr.) (St.). Schmelzp.: 85°. Kp: 280° (H.). Flüchtig mit Wasserdampf. Addirt Halogene. Lösung in conc. Schwefelsäure hellgrün, nach dem Uebersättigen mit NaOH braun; beim Erwärmen wird die Lösung in conc. Schwefelsäure chromgrün. — Pikrinsäure-Verbindung $C_{12}H_8O.C_6H_3O_7N_3$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 141° (St.).

1-Chlorderivat $C_{12}H_7OCl = C_{10}H_6<^{CH}_{O.CCl}$. *B.* Aus 1,2-Dichlor-β-Naphto-α-furandihydrür (s. o.) durch Erhitzen mit Pyridin oder mit alkoholischer Kalilauge (Störmer, *A.* **312**, 328). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 55°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Aether mit blauer Fluorescenz. Enthält vielleicht die 2-Chlorverbindung beigemengt. Giebt beim Erhitzen (12 Stunden) mit überschüssiger 10%iger alkoholischer Kalilauge auf 180° unter Druck 2-Oxynaphtylessigsäure(1) (Spl. Bd. II, S. 990) (St., *A.* **313**, 90).

Trichlor-β-Naphtofuran $C_{12}H_5OCl_3$. *B.* Aus β-Naphto-α-furan durch überschüssiges Chlor in CS_2-Lösung und nachfolgendes Behandeln mit Pyridin (St., *A.* **312**, 328). — Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 144°. Leicht löslich in Chloroform, Aether und Aceton, schwer in Alkohol.

1,4- oder 1,5-Dibrom-β-Naphto-α-furan $C_{12}H_6OBr_2$. *B.* Aus β-Naphtofuran und Brom in CS_2-Lösung (St., *A.* **312**, 329). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 82°.

3) ***Biphenylenoxyd***, s. *Hptw. Bd. II, S. 991 u. Spl. Bd. II, S. 602.*

2. *Methylnaphtofurane $C_{13}H_{10}O$ (*S. 734*).

Formel I: O.CH, —C.CH₃ · Formel II: C.CH₃, —O.CH

a) ***2-Methyl-α-Naphtofuran*** (s. Formel I) (*S. 734*). *B.* Aus α-Naphtacetol (Spl. Bd. II, S. 503) durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ + Eisessig (Störmer, *A.* **312**, 313). — Kp: 296—299°.

b) ***2-Methyl-β-Naphto-α-furan*** (s. Formel II) (*S. 734*). *B.* Aus β-Naphtoxyaceton (Spl. Bd. II, S. 520) und conc. Schwefelsäure (Störmer, *A.* **312**, 311). — Pikrinsäure-Verbindung $C_{13}H_{10}O.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 156°.

5. Benzobisdiphenylfurane, Benzotetraphenyldifurane $C_{34}H_{22}O_2$.

$C_6H_5.C$ … $C.C_6H_5$; $C_6H_5.C$—O O—$C.C_6H_5$

a) ***o-Benzotetraphenyldifuran:*** *B.* Aus Brenzkatechin (Spl. Bd. II, S. 545) und Benzoïn (S. 163) beim Erhitzen mit 73%iger Schwefelsäure (Japp, Meldrum, *Soc.* **75**, 1039). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 237°.

b) ***m-Benzotetraphenyldifurfuran*** $C_6H_2\left[\begin{matrix}-C(C_6H_5):C.C_6H_5\\-O\text{———}\end{matrix}\right]_2$. *B.* Aus Benzoïn (S. 163) und Resorcin (Spl. Bd. II, S. 564) durch Erhitzen mit 73%iger Schwefelsäure (Japp, Meldrum, *Soc.* **75**, 1041). — Prismen oder Platten aus Benzol (mit Krystallbenzol). Schmelzp.: 217—219° (Nadeln aus Eisessig). Leicht löslich in heissem Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol.

c) ***p-Benzotetraphenyldifurfuran*** $C_6H_2\left[\begin{matrix}-C(C_6H_5):C.C_6H_5\\-O\text{———}\end{matrix}\right]_2$. *B.* 20 g Benzoïn (S. 163) und 10 g Hydrochinon (Spl. Bd. II, S. 571) werden zusammengeschmolzen und mit 80 g 73%iger Schwefelsäure 15 Minuten auf 150° erhitzt (Japp, Meldrum, *Soc.* **75**, 1042). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 278°. Lösung und Krystalle fluoresciren.

B. *Carbonsäuren (*S. 734—736*).

Vor 1. β-Naphto-α-furancarbonsäure (I) $C_{13}H_8O_3$ =

(CH, —O.C.CO_2H)

B. Man führt Naphtocumarin (Hptw. Bd. II, S. 1694) in das Dibromid über und behandelt dieses mit alkoholischer Kalilauge (Störmer, Gieseke, *B.* **30**, 1703; St., *A.* **312**, 309). — Krystalle. Schmelzp.: 191—192°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht β-Naphto-α-furan (S. 535).

Vor 1. Oxy-β-Naphto-β-furancarbonsäure (I) $C_{13}H_8O_4$ =

(—O.C.CO_2H, ‖, —C.OH)

Aethylester $C_{15}H_{12}O_4 = C_{10}H_6<\begin{matrix}O.C.CO_2.C_2H_5\\ \vdots\\ C.OH\end{matrix}$. *B.* Aus Naphtoxyessigsäure(2)-Carbonsäure(3)-Diäthylester (Spl. Bd. II, S. 989) (in Benzol gelöst) und metallischem Natrium oder Natriumalkoholat (Höchster Farbw., D.R.P. 105200; *C.* **1900** I, 495). — Schmelzp.: 124°.

S. 735, Z. 23 v. o. muss die Structurformel lauten: $HO_2C.C$— ‖ $CH_3.C.O$— (ring) —$O.C.CH_3$ ‖ —$C.CO_2H$.

2a. Säure $C_{14}H_{12}O_8 = \begin{matrix}HO_2C.C\text{—}CH.CO.CH.O.C.CH_3\\ CH_3.C.O.CH.CO.CH\text{—}C.CO_2H\end{matrix}$.

Diäthylester des Dichlorderivats, Chinon-p-Difuran-α-Dimethyl-β-Dicarbonsäureäthylester-Dihydrochlorid $\begin{matrix}C_2H_5O.CO.C\text{—}CH.CO.CCl.O.C.CH_3\\ CH_3.C.O.CCl.CO.CH\text{—}C.CO_2.C_2H_5\end{matrix}$ s. *Hptw. Bd. II, S. 2078.*

C. *Ketone (S. 736—737).

Vor I. α-Naphtoketodihydrofuran $C_{12}H_8O_2$ = (Structurformel: Naphtalinkern mit O.CH₂ und —CO)

B. Bei Einwirkung von Soda auf ω-Bromaceto-α-Naphtol (S. 142) (ULLMANN, *B.* **30**, 1468). — Schuppen aus Wasser. Schmelzp.: 91—92°. Leicht löslich in Aether, ziemlich löslich in Alkohol. Riecht charakteristisch. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Giebt beim Erwärmen mit FEHLING'scher Lösung oder seiner mit etwas H_2O_2 versetzten alkoholischen Lösung eine intensiv fuchsinrothe Färbung.

Vor I. Isopropylnaphtodihydrofuranchinone $C_{15}H_{14}O_3$ *s.* α- und β-Lapachon *S. 288.*

I. *Ketone $C_{15}H_{12}O_3$ (*S. 736—737*).

S. 736, Z. 6 v. u. hinter „Nadeln" schalte ein: „Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 150° unter Zersetzung.

S. 737, Z. 1 v. o. statt: Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 150°" lies: „Schmilzt um 180°".

2) ***Isopropylnaphtofuranchinone*** *s. S. 289.*

Ia. m,p-Dioxybenzal-α-Naphtoketodihydrofuran $C_{19}H_{12}O_4 = C_{10}H_6<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_3(OH)_2$ (zur Constitution vgl.: FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 1759). *B.* Aus α-Naphtoketodihydrofuran (s. o.) oder ω-Bromaceto-α-Naphtol (S. 142) und Protokatechualdehyd (S. 72) in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von conc. Salzsäure (ULLMANN, *B.* **30**, 1469). — Gelbe Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Sintert bei 225—230°. Schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Lösung in conc. Schwefelsäure orangegelb. Färbt Thonerdebeizen orange, Eisen dunkelbraun, Chrom röthlichbraun.

Methylenäther $C_{20}H_{12}O_4 = C_{19}H_{10}O_2(O_2:CH_2)$. *B.* Aus α-Naphtoketodihydrofuran (s. o.) oder ω-Bromaceto-α-Naphtol (S. 142) und Piperonal (S. 75) in Gegenwart von Soda (U., *B.* **30**, 1469). — Gelbe Nadeln aus Amylalkohol. Löslich in Eisessig und Amylalkohol, sonst schwer löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure kirschroth, beim Verdünnen gelb.

Methylenäther des Bromderivates $C_{20}H_{11}O_4Br = C_{10}H_5Br<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_3:O_2:CH_2$. *B.* Aus Dibrom-Aceto-α-Naphtol bezw. dessen Acetat (S. 142) und Piperonal (S. 75) ULLMANN, *B.* **30**, 1470). — Gelbe Nadeln aus Amylalkohol. Sehr wenig löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure violettroth.

XX. *Vierkernige Furankörper u. s. w. (*S. 737*).

S. 737, Z. 10 v. o. muss die Structurformel lauten: (Structurformel mit CH, C.CH₃, O, CH₃.C, CH, O, CH, C.CH₃).

Morphenol (Structurformel mit O und OH) (?) *und Derivate s. S. 320—321.*

Dioxydihydrophenantrofuran $C_{16}H_{12}O_3$ = (Structurformel mit OH, OH, CH₂, CH₂, O), *vgl. Northebenol u. s. w., Spl. zu Bd. III, S. 910.*

Verbindung $C_{16}H_8O_4$ = [Strukturformel: CO, C, C, CO, O, ·OH] s. Dehydro-α-Naphtochinon-resorcin, *S. 327.*

Methyldiphenylenfuran $C_{17}H_{12}O = \begin{matrix} C_6H_4.C—CH \\ C_6H_4.C.O.C.CH_3 \end{matrix}$ s. *Hptw. Bd. III, S. 447.*

Benzotrisdiphenylfuran $C_{48}H_{30}O_3$ = [Strukturformel: $C_6H_5.C$, $C.C_6H_5$, O, O, $C.C_6H_5$, $C_6H_5.C$, $C.C_6H_5$, $C_6H_5.C$, O]
B. 50 g Benzoïn (S. 163), 10 g Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614) und 80 g 73%iger Schwefelsäure werden 15 Minuten auf 150° erhitzt (Japp, Meldrum, *Soc.* **75**, 1043). — Farblose Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 360°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Chloroform.

Tetraphenylenfurfuran $C_{28}H_{16}O = \begin{matrix} C_6H_4.C—C.C_6H_4 \\ C_6H_4.C.O.C.C_6H_4 \end{matrix}$. *B.* Neben Phenanthron und Phenanthryloxyd (S. 319) bei der Reduction von Phenanthrenchinon (S. 315) mit HJ + Phosphor (Japp, Findlay, *Soc.* **71**, 1120). Durch Reduction der Verbindung $C_{28}H_{18}O_3$ (S. 320), welche aus Phenanthron durch Oxydation entsteht, mit HJ (J., F.). — Nadeln. Schmelzp.: 306°. Giebt mit conc. Schwefelsäure eine grüne Lösung.

Pyranreihe.

Als Stammsubstanz der in den folgenden Abschnitten (XXa bis XXe, S. 540—589) behandelten Verbindungen ist das an sich bisher nicht bekannte Pyran [Strukturformel: CH_2, CH, CH, CH, CH, O] anzusehen. Alle Pyranverbindungen kann man auch (ebenso wie die Furanverbindungen) als Anhydride von Dihydroxylverbindungen auffassen, z. B.:

$$\begin{matrix} CH.CH_2.CH \\ CH—O—CH \end{matrix} = \begin{matrix} CH—CH_2—CH \\ CH.OH \quad HO.CH \end{matrix} - H_2O.$$

Pyran Pentadiën(1,4)-diol(1,5)

Es erscheint jedoch zweckmässig, sie als besondere Körperklasse zusammenzufassen und einheitlich anzuordnen — entsprechend den Furanverbindungen, als deren höhere Ringhomologe sie erscheinen:

$$\begin{matrix} CH—CH \\ CH.O.CH \end{matrix}, \quad \begin{matrix} CH.CH_2.CH \\ CH—O—CH \end{matrix}.$$

Furan Pyran

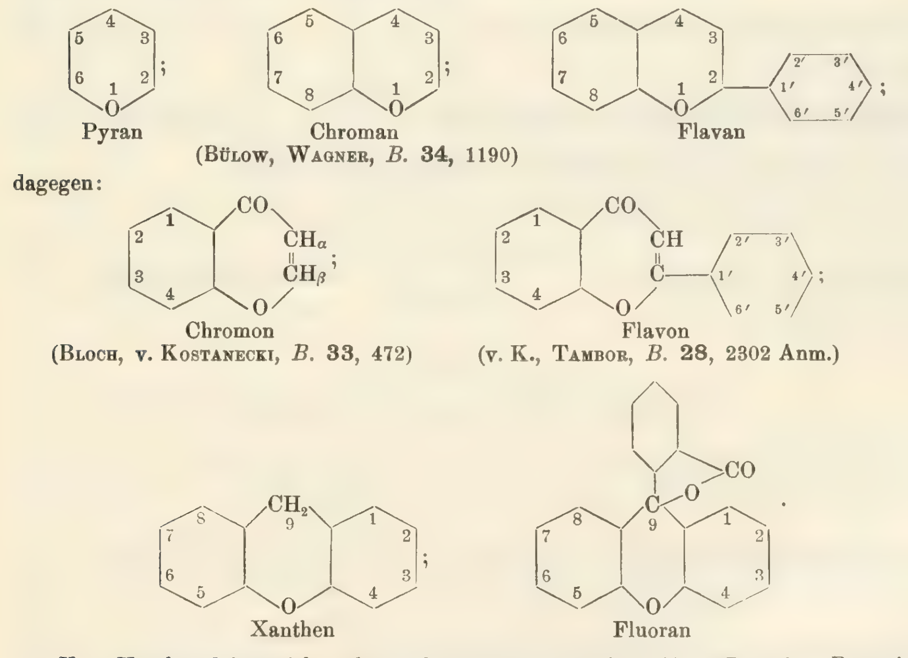
Eine Anzahl von Abkömmlingen des Pyrans bezw. Dihydropyrans und Tetrahydropyrans ist bereits an anderen Stellen des Hauptwerkes bezw. Supplements behandelt worden. Auf diese Artikel ist nach Möglichkeit in den hier folgenden Abschnitten verwiesen, so dass diese Abschnitte eine möglichst vollständige Uebersicht über diejenigen Verbindungen geben sollen, welche den Pyranring (bestehend aus 5 C- und 1 O-Atom) enthalten. Grundsätzlich ausgeschlossen sind aber solche Verbindungen, welche neben dem Ringsauerstoff eine Carbonylgruppe enthalten: $\begin{matrix} C.C.C \\ C.O.CO \end{matrix}$; diese sind vielmehr als Säureanhydride (bezw. Lactone) bei den entsprechenden Säuren mit der Gruppirung: $\begin{matrix} C—C—C \\ C.OH \quad CO.OH \end{matrix}$ zu suchen.

Für die mehrkernigen Verbindungen, von welchen sich zahlreiche Derivate ableiten, hat man die folgenden Trivialnamen eingeführt:

Chroman = Benzopyran; Flavan;

Xanthen; Fluoran.

Für die Bezifferung der Pyranverbindungen sind in der Litteratur von verschiedenen Autoren Vorschläge, welche sich theilweise widersprechen, gemacht worden. Im Folgenden wird — grösstentheils in Uebereinstimmung mit der Originallitteratur — entsprechend den nachstehenden Schematen beziffert:



Pyran; Chroman (Bülow, Wagner, *B.* **34**, 1190); Flavan;

dagegen:

Chromon (Bloch, v. Kostanecki, *B.* **33**, 472); Flavon (v. K., Tambor, *B.* **28**, 2302 Anm.);

Xanthen; Fluoran.

Vom Xanthen leiten sich mehrere Gruppen von Farbstoffen (Pyronine, Rosamine, Rhodine, Rhodamine, Rhodole, Fluoresceïne) ab. Die Farbstoffsalze werden gegenwärtig entweder als chinoïde Ammoniumverbindungen oder als Oxoniumsalze aufgefasst, z. B.:

$(CH_3)_2N(Cl)$ … $N(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2N$ … $O(Cl)$ … $N(CH_3)_2$.

Tetramethylpyronin

Solche Salze kann man sich entstanden denken aus Carbinolen (Pseudobasen), wie:

$(CH_3)_2N$—[Xanthen-Gerüst mit CH(OH) und O]—$N(CH_3)_2$,

indem das Säuremolekül sich an den Stickstoff bezw. Sauerstoff anlagert und darauf Wasserabspaltung unter Veränderung der Kernbindungen erfolgt. Diese Ableitung ist der Einreihung der Farbstoffe in den folgenden Abschnitten zu Grunde gelegt. Man hat daher Pyronin bei Xanthydrol [CH(OH) … O] (S. 569), Rosamin bei 9-Phenylxanthydrol (S. 569—570), die Rhodine und Rhodamine bei 9-Phenylxanthydrolcarbonsäure(9[2]) (S. 572—577), die Rhodole bei 3-Oxy-9-Phenylxanthydrolcarbonsäure(9[2]) (S. 578) zu suchen.

XXa. Einkernige Pyranverbindungen.

A. Stammkerne.

Tetrahydropyran, Pentamethylenoxyd $\begin{matrix} CH_2{-}O{-}CH_2 \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. I, S. 309 und Spl. Bd. I, S. 115.*

2-Methyl-Tetrahydropyran, δ-Hexylenoxyd $\begin{matrix} CH_3.CH{-}O{-}CH_2 \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. I, S. 309.*

2,2,6-Trimethyl-2,3-Dihydropyran, Trimethyldehydrohexon
$\begin{matrix} (CH_3)_2C{-}O \quad C.CH_3 \\ CH_2.CH_2.CH \end{matrix}$ *s. Spl. Bd. I, S. 95.*

2-Phenyl-5,6-Dihydropyran $\begin{matrix} C_6H_5.C{-}O \quad CH_2 \\ CH.CH_2.CH_2 \end{matrix}$ *s.* **Phenyldehydrohexon** *Hptw. Bd. III, S. 166.*

B. Carbonsäuren.

I. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

1. Komansäure, Pyroncarbonsäure $C_6H_4O_4 = \begin{matrix} CH.O{-}C.CO_2H \\ CH.CO.CH \end{matrix}$ (?) *s. Hptw. Bd. II, S. 1735.*

2. 2,6-Dimethylpyroncarbonsäure $C_8H_8O_4 = \begin{matrix} CH_3.C{-}O{-}C.CH_2.CO_2H \\ CH.CO.CH \end{matrix}$ (?) *s. Hptw. Bd. II, S. 1757 und Spl. Bd. II, S. 1033.*

3. 2,6-Diphenylpyroncarbonsäure(3) $C_{18}H_{12}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C{-}O{-}C.C_6H_5 \\ CH.CO.C.CO_2H \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1910.*

4. 2,6-Distyryltetrahydropyroncarbonsäure(3) $C_{22}H_{20}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.CH{:}CH.CH.O{-}CH.CH{:}CH.C_6H_5 \\ CH_2.CO.CH.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Zu einer Lösung von 12,8 g Acetondicarbonsäure (1 Mol.-Gew.) (Spl. Bd. I, S. 374) in 35 ccm Eisessig fügt man 22 g Zimmtaldehyd (2 Mol.-Gew.) (S. 45) und lässt durch die gut abgekühlte Lösung einen trockenen HCl-Gasstrom streichen (COEN, *G.* 30 I, 4). — Gelbes Pulver aus Benzin. Schmelzp.: 210° bis 211°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Aethylester $C_{24}H_{24}O_4 = C_{22}H_{19}O_4.C_2H_5$. Gelbe Masse. Schmelzp.: 233° (nicht völlig rein erhalten) (C., *G.* **30** I, 6).

Verbindung $C_{44}H_{41}O_7N$. *B.* Beim 6-stdg. Erhitzen von 5 g roher Distyryltetrahydropyroncarbonsäure mit 50 ccm alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohre auf 120—130° erhält man drei Isomere obiger Zusammensetzung, die durch Behandlung mit Alkohol und Essigester von einander getrennt werden (C., *G.* **30** I, 7).

a) Gelbe Masse. Schmelzp.: 244—245°. Löslich in Alkohol.

b) Schmelzp.: über 280°. Löslich in Essigester, unlöslich in Alkohol.

c) Unlöslich in allen Solventien.

Platinsalz $(C_{44}H_{41}O_7N)_2H_2PtCl_6$. Krystallinische gelbe Masse. Unlöslich in Alkohol.

Monobromderivat der Distyryltetrahydropyroncarbonsäure $C_{22}H_{19}O_4Br$. *B.* Man lässt durch die essigsaure Lösung von 3 g der Säure die Dämpfe von 3 g Brom streichen und fällt mit Wasser (Coen, *G.* **30** I, 5). — Gelbes Pulver aus Alkohol. Schmilzt über 280° unter Zersetzung. Löslich in Benzin und Aether, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2. Säuren mit fünf und mehr Atomen Sauerstoff.

1. 2-Methyl-5,6-Dihydropyrandicarbonsäure(2[1],3) $C_8H_{10}O_5$ =

CH_2 O—C.$CH_2.CO_2H$
$CH_2.CH_2$.C.CO_2H s. **Methyldehydrohexondicarbonsäure,** *Hptw. Bd. I, S. 777.*

2. 2,6-Dimethyltetrahydropyrondicarbonsäure(3,5) $C_9H_{12}O_6$ =

H_3C.CH.O—CH.CH_3
HO_2C.CH.CO.CH.CO_2H.

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_6 = C_9H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Sättigen des abgekühlten Gemisches aus 1 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäureester (Spl. Bd. I, S. 375) und 2 Mol.-Gew. Acetaldehyd mit HCl-Gas (Petrenko-Kritschenko, Stanischewski, *B.* **29**, 995). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 102°. Kp_{68}: 195—200° (fast ohne Zersetzung). Leicht löslich in Aether und Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ roth gefärbt. Wird beim Kochen mit Acetylchlorid oder PCl_5 nicht verändert.

Diisobutylester $C_{17}H_{28}O_6 = C_9H_{10}O_6(C_4H_9)_2$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen des mit HCl gesättigten Gemisches aus (1 Mol.-Gew.) Acetondicarbonsäurediisobutylester (Spl. Bd. I, S. 375) und (2 Mol.-Gew.). Acetaldehyd (P.-K., Arsibaschew, *B.* **29**, 2053). — Oel. Kp_{60}: 218—223°. Wird durch $FeCl_3$ tiefroth gefärbt.

3. 2,6-Dimethylpyrondicarbonsäure(3,5) $C_9H_8O_6$ = H_3C.C.O—C.CH_3 / HO_2C.C.CO.C.CO_2H s. *Hptw. Bd. II, S. 2004—2006 und Spl. Bd. II, S. 1163.*

4. 2,6-Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäure(3,5) $C_{19}H_{16}O_6$ =

H_5C_6.CH.O—CH.C_6H_5
HO_2C.CH.CO.CH.CO_2H. *B.* Aus Acetondicarbonsäure (Spl. Bd. I, S. 374) und Benzaldehyd in Gegenwart von Salzsäure (Petrenko-Kritschenko, Plotnikow, *B.* **30**, 2802). — Halbflüssige Masse. Wird in alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ bluthroth gefärbt. Verliert leicht CO_2 und geht in Diphenyltetrahydropyron (S. 543) über.

Dimethylester $C_{21}H_{20}O_6 = C_{19}H_{14}O_6(CH_3)_2$. *B.* Durch Condensation von Acetondicarbonsäuredimethylester (Hptw. Bd. I, S. 764) mit Benzaldehyd (P.-K., *J. pr.* [2] **60**, 157). — Schmelzp.: 194°. Unlöslich in Wasser, löslich in $CHCl_3$, sehr leicht löslich in Alkohol. $FeCl_3$ giebt in alkoholischer Lösung eine rothe Färbung.

Diäthylester $C_{23}H_{24}O_6 = C_{19}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Ein Gemenge stereoisomerer Verbindungen entsteht neben einer bei 148° schmelzenden Verbindung beim Einleiten von HCl-Gas unter Kühlung in das Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 375) und 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd (P.-K., Stanischewski, *B.* **29**, 996; P.-K., Jeltschaninow, *Ж.* **31**, 906; *C.* **1900** I, 608). — Der Schmelzpunkt liegt je nach der Darstellung bald bei 116°, bald bei 126°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn. Wird durch $FeCl_3$ roth gefärbt. Wird von PCl_5 nicht angegriffen. Durch Condensation mit NH_3 entsteht ein Präparat vom Schmelzp.: 120—123°.

5. 2,6-Diphenylpyrondicarbonsäure(3,5) $C_{19}H_{12}O_6$ = CO_2H.C.CO.C.CO_2H / C_6H_5.C.O—C.C_6H_5 s. *Hptw. Bd. II, S. 2038.*

6. Anhydrodibenzilacetessigsäure $C_{32}H_{24}O_6 = \frac{C_6H_5.CO.C(C_6H_5)—O—CH_2}{C_6H_5.CO.C(C_6H_5).C(CO_2H):C.OH}$?.

Aethylester $C_{34}H_{28}O_6 = C_{32}H_{23}O_6(C_2H_5)$. *B.* Das Salz $C_{34}H_{27}O_6Na + C_2H_5.OH$ entsteht beim Erhitzen eines Gemisches aus 70 g Benzil (S. 221) und 40 g Acetessigsäureester und Natriumäthylat (8 g Natrium, 100 g absoluter Alkohol) (JAPP, LANDER, *Soc.* **69**, 736). — Der aus dem Salz abgeschiedene Ester krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 210—211° (unter Zersetzung). Wird von CrO_3 + Eisessig in Phenyldibenzoylessigsäure (Spl. Bd. II, S. 1108) übergeführt. Beim Erhitzen im Vacuum auf 150° entstehen Benzil und CO_2. Beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol entsteht der Aethylester der Aethylanhydrodibenzilacetessigsäure (s. u.). Rauchende Jodwasserstoffsäure erzeugt die α-Modification des Ketons $C_{21}H_{24}O$ (S. 206); bei sehr kurzem Kochen entsteht als Zwischenproduct eine bei 221° schmelzende, sauerstoffreichere Verbindung. Alkalien, wie Phenylhydrazin, spalten Benzil ab. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Benzol. Krystallisirt daraus in benzolhaltigen Krystallen.

Aethylanhydrodibenzilacetessigsäure $C_{34}H_{28}O_6 = \frac{C_6H_5.CO.C(C_6H_5)—O—CH}{C_6H_5.CO.C(C_6H_5).CH(CO_2H).C.O.C_2H_5}$?. *B.* Der Aethylester entsteht bei 10-stdg. Kochen von 10 g Anhydrodibenzilacetessigsäureester (s. o.) mit 200 ccm absolutem Alkohol und 10 Tropfen Vitriolöl (J., L., *Soc.* **69**, 738). — Mikroskopische Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 216°. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Prismen (aus verdünntem Alkohol). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Aethylester $C_{36}H_{32}O_6 = C_{34}H_{27}O_6.C_2H_5$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 197°.

Isobutylanhydrodibenzilacetessigsäure $C_{36}H_{32}O_6$. *B.* Analog der Aethylanhydrodibenzilacetessigsäure (s. o.) (J., L.). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 237°. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Aethylester $C_{38}H_{36}O_6 = C_{36}H_{31}O_6.C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzpunkt: 192° (J., L.).

7. Oxypyrondicarbonsäure $C_7H_4O_7 = \frac{CO_2H.C—O—C(CO_2H)}{CH.CO.C.OH}$ *s.* **Meconsäure,** *Hptw. Bd. II, S. 2041—2043 und Spl. Bd. II, S. 1193—1194.*

8. 2,6-Bis-o-oxyphenyltetrahydropyrondicarbonsäure(3,5) $C_{19}H_{16}O_8 = \frac{HO.C_6H_4.CH.O—CH.C_6H_4.OH}{HO_2C.CH.CO.CH.CO_2H}$.

Dimethyläthersäure $C_{21}H_{20}O_8 = \frac{CH_3.O.C_6H_4.CH.O—CH.C_6H_4.O.CH_3}{HO_2C.CH.CO.CH.CO_2H}$. *B.* Durch Sättigen der Lösung von Acetondicarbonsäure (Spl. Bd. I, S. 374) und Salicylaldehydmethyläther (S. 50) in Essigsäure mit Salzsäure unter Kühlung (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **32**, 810; *J. pr.* [2] **60**, 146). — Krystalle aus Alkohol. Zersetzt sich bei 140—170° unter Entwickelung von CO_2. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Essigsäure und kaltem Alkohol. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung roth. Die Salze zerfallen leicht unter Entwickelung von CO_2.

Dimethylester der Dimethyläthersäure $C_{23}H_{24}O_8 = C_{21}H_{18}O_8(CH_3)_2$. *B.* Bei der Condensation von Acetondicarbonsäuredimethylester (Hptw. Bd. I, S. 764) mit Salicylaldehydmethyläther (S. 50) (P.-K., *J. pr.* [2] **60**, 157). — Schmelzp.: 171—175°.

Diäthyläthersäure, Bis-o-äthoxyphenyltetrahydropyrondicarbonsäure $C_{23}H_{24}O_8 = \frac{C_2H_5.O.C_6H_4.CH.O—CH.C_6H_4.O.C_2H_5}{HO_2C.CH.CO.CH.CO_2H}$. *B.* Aus Salicylaldehydäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 67) und Acetondicarbonsäure (Spl. Bd. I, S. 374) in Essigsäure unter Einleiten von HCl (P.-K., *B.* **32**, 811; *J. pr.* [2] **60**, 148). — Krystalle aus Alkohol. Schmilzt bei 140—170° unter Entwickelung von CO_2. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Benzol und kaltem Alkohol. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung roth.

9. Pyrontetracarbonsäure $C_9H_4O_{10} = \frac{HO_2C.C.O—C.CO_2H}{HO_2C.C.CO.C.CO_2H}$ *s. Hptw. Bd. II, S. 2094.*

C. Ketoderivate (Pyrone) und deren Hydroxylderivate.

I. Monoketoverbindungen, Pyrone.

An dieser Stelle sind nur die γ-Pyrone $\begin{matrix} C.O-C \\ \vdots \quad \vdots \\ C.CO.C \end{matrix}$ *aufgeführt; α-Pyrone* $\begin{matrix} C.O.CO \\ \vdots \quad \vdots \\ C.C.C \end{matrix}$ *sind als Anhydride der entsprechenden Carbonsäuren* $\begin{matrix} C.OH \quad CO.OH \\ \vdots \qquad \vdots \\ C \quad C-C \end{matrix}$ *bei diesen zu suchen; z. B. Cumalin* $\begin{matrix} CH.O-CO \\ \ddot{} \qquad \vdots \\ CH.CH:CH \end{matrix}$ *in Hptw. Bd. I, S. 616.*

Die γ-Pyrone vereinigen sich mit Säuren zu salzartigen Verbindungen, in denen vierwerthiger Sauerstoff angenommen wird, z. B.:

$$OC\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}\right\rangle O\left\langle\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right. \quad \text{bezw.} \quad HO.C\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}\right\rangle O.Cl;$$

über Natur und Constitution dieser Salze vgl.: Collie, Tickle, *Soc.* **75**, 710; Baeyer, Villiger, *B.* **34**, 2698, 3612; Werner, *B.* **34**, 3300; Bülow, v. Sicherer, *B.* **34**, 3920; Walker, *B.* **34**, 4115; Walden, *B.* **34**, 4185; Sackur, *B.* **35**, 1250.

1. Pyron $C_5H_4O_2 = \begin{matrix} CH.O-CH \\ \ddot{} \qquad \ddot{} \\ CH.CO.CH \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 111 und Spl. Bd. III, S. 83.*

2. 2,6-Dimethylpyron $C_7H_8O_2 = \begin{matrix} CH_3.C-O-C.CH_3 \\ \ddot{} \qquad \ddot{} \\ CH.CO.CH \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1025 und Spl. Bd. I, S. 541—542.*

Oxydimethylpyron $C_7H_8O_3$. *B.* Durch Oxydation von Dimethylpyron mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferrosalz (Collie, Tickle, *P. Ch. S.* Nr. 254). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 162,5°. Sublimirbar. $FeCl_3$ färbt dunkelviolett. — Das Acetylderivat schmilzt bei 98°.

3. Trimethylpyron $C_8H_{10}O_2$. *B.* Bei der Einwirkung von CH_3J auf die Dinatriumverbindung des Diacetylacetons (Spl. Bd. I, S. 541) neben anderen Producten (Collie, Steele, *Soc.* **77**, 966). — Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Benzol. — $(C_8H_{10}O_2)_2H_2PtCl_6.2H_2O$.

4. Tetramethylpyron $C_9H_{12}O_2 = \begin{matrix} CH_3.C.CO.C.CH_3 \\ \ddot{} \qquad \ddot{} \\ CH_3.C.O-C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Dimethylderivat des Diacetylacetons (Spl. Bd. I, S. 541) beim Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge (Collie, Steele, *Soc.* **77**, 964). — Krystalle mit 1 Mol. H_2O, welche bei 63—64° schmelzen. Krystallisirt aus Petroleumäther wasserfrei in durchsichtigen Platten vom Schmelzp.: 92°. Kp: 245°. Leicht löslich in Wasser und Salzsäure. Ist annähernd so basisch wie Harnstoff (Walker, *B.* **34**, 4115). — Chlorhydrat. Nadeln, welche an der Luft oder bei Wasserzusatz ihre Säure verlieren. Ist bei 35° in $^1/_{10}$-n-Lösung zu 90% hydrolysirt (W.). — $(C_9H_{12}O_2)_2H_2PtCl_6.2H_2O$. Krystalle aus Wasser. — Jodhydrat. Nadeln. — Perjodid des Jodhydrats $(C_9H_{12}O_2)_2HJ.J_2$. *B.* Man fügt eine Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure zu einer Lösung von Tetramethylpyron in Eisessig (C., St., *Soc.* **77**, 1116). Olivbraune glänzende Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 126—128°. Wird durch Wasser zersetzt.

5. 2,6-Diphenyltetrahydropyron $C_{17}H_{16}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.O-CH.C_6H_5 \\ \vdots \qquad \vdots \\ CH_2.CO.CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus seiner 3,5-Dicarbonsäure (S. 540) durch Abspaltung von CO_2 (Petrenko-Kritschenko, Plotnikow, *B.* **30**, 2802; *J. pr.* [2] **60**, 150). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und heissem Alkohol, schwer in Wasser, Ligroïn und kaltem Alkohol. Geht beim Erwärmen mit sehr verdünnten alkoholischen Mineralsäuren (vgl. P.-K., *B.* **32**, 810) in Dibenzalaceton (S. 190) über.

Oxim $C_{17}H_{17}O_2N = C_{17}H_{16}O(:N.OH)$. Schmelzp.: 154°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol. Liefert mit heisser, alkoholischer Salzsäure Dibenzalaceton (S. 190) (P.-K., Rosenzweig, *B.* **32**, 1747; *Ж.* **31**, 563; *C.* **1899** II, 476). — Bildet mit verschiedenen Krystallisationsmitteln Doppelverbindungen (P.-K., *B.* **33**, 746; *Ж.* **31**, 904; *C.* **1900** I, 607). — Verbindung mit Aethylenglykol $C_{17}H_{17}O_2N + C_2H_6O_2$.

Krystalle. Schmelzp.: ca. 145°. — Verbindung mit Glycerin $C_{17}H_{17}O_2N + C_3H_8O_3$. Nädelchen. Schmelzp.: 147°.

Benzoylverbindung des Oxims $C_{24}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_2C_5H_6O(:N.O.CO.C_6H_5)$. Krystalle aus Essigsäure. Schmelzp.: 157°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Aethylenglykol (P.-K., *B.* **33**, 746; *Ж.* **31**, 904; *C.* **1900** I, 607).

2,6-Bis-o-methoxyphenyltetrahydropyron $C_{19}H_{20}O_4 = (CH_3.O.C_6H_4)_2C_5H_6O_2$. *B.* Aus seiner 3,5-Dicarbonsäure (S. 542) durch Erhitzen auf dem Wasserbade (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **31**, 1510) oder durch Eindampfen der ammoniakalischen Lösung (P.-K., *B.* **32**, 811; *J. pr.* [2] **60**, 147). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 170°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, etwas leichter in Benzol. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Geht beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure in 2,2'-Dimethoxy-Dibenzalaceton (S. 191) über.

Oxim $C_{19}H_{21}O_4N = C_{19}H_{20}O_3(:N.OH)$. Schmelzp.: 202°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (P.-K., ROSENZWEIG, *B.* **32**, 1747; *Ж.* **31**, 563; *C.* **1899** II, 476). Bildet mit vielen Krystallisationsmitteln Doppelverbindungen (P.-K., *B.* **33**, 746; *Ж.* **31**, 903; *C.* **1900** I, 607).

2,6-Bis-o-äthoxyphenyltetrahydropyron $C_{21}H_{24}O_4 = (C_2H_5.O.C_6H_4)_2C_5H_6O_2$. *B.* Durch Eindampfen der ammoniakalischen Lösung seiner 3,5-Dicarbonsäure (S. 542) (P.-K., *B.* **32**, 811; *J. pr.* [2] **60**, 149). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 126°. Unlöslich in Wasser.

Oxim $C_{21}H_{25}O_4N = C_{21}H_{24}O_3(:N.OH)$. *B.* Durch kurzes Erwärmen der Componenten in Alkohol (P.-K., R., *B.* **32**, 1745; **33**, 744; *Ж.* **31**, 561, 902; *C.* **1899** II, 476; **1900** I, 607). — Schmelzp.: 133°. — Bildet mit vielen Krystallisationsmitteln Doppelverbindungen. — Chlorhydrat $HCl.C_{21}H_{25}O_4N$. Schmelzp.: 154° (unter Zersetzung). — Verbindung mit Chloroform $C_{21}H_{25}O_4N + CHCl_3$. — Verbindung mit Tetrachlorkohlenstoff $C_{21}H_{25}O_4N + 2CCl_4$. — Verbindung mit Methylalkohol $C_{21}H_{25}O_4N + CH_3.OH$. — Verbindung mit Aethylalkohol $C_{21}H_{25}O_4N + C_2H_6O$. Krystalle, die, rasch erhitzt, bei ca. 109° schmelzen, aber schon bei 100° Alkohol abgeben. — Verbindung mit Aethylenglykol $C_{21}H_{25}O_4N + 2^1/_2 C_2H_6O_2$. Glänzende Krystalle. Schmelzpunkt: ca. 106°. — Verbindung mit Glycerin $C_{21}H_{25}O_4N + C_3H_8O_3$. Krystalle. Schmelzp.: ca. 126°. — Verbindung mit Essigsäure $C_{21}H_{25}O_4N + C_2H_4O_2$. Schmelzpunkt: ca. 109°. — Verbindung mit Aceton $C_{21}H_{25}O_4N + C_3H_6O$. — Verbindung mit Benzol $C_{21}H_{25}O_4N + 1^1/_2 C_6H_6$. Krystalle. — Verbindung mit Pyridin $C_{21}H_{25}O_4N + C_5H_5N$. Krystalle. Schmelzp.: ca. 85°. — Verbindung mit Chinolin $C_{21}H_{25}O_4N + 2C_9H_7N$. Krystalle. Schmelzp.: ca. 140°.

2,6-Bis-o-propyloxyphenyltetrahydropyron $C_{23}H_{28}O_4 = (C_3H_7.O.C_6H_4)_2C_5H_6O_2$. *B.* Analog der Methylverbindung (s. o.) (POSNJAKOW, *Ж.* **33**, 667; *C.* **1902** I, 205). — Schmelzp.: 112—113°.

Oxim $C_{23}H_{29}O_4N = C_{23}H_{28}O_3(:N.OH)$. Krystalle vom Schmelzp.: 170°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Bildet kein Vereinigungsproduct mit Alkohol. Mit Essigsäure, Chloroform und Aethylenglykol entstehen krystallinische Vereinigungsproducte von schwankender Zusammensetzung (P.).

6. 2,6-Diphenylpyron $C_{17}H_{12}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C-O-C.C_6H_5 \\ CH.CO.CH \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 304.*

7. 3,5-Dimethyl-2,6-Diphenyltetrahydro-γ-Pyron $C_{19}H_{20}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.O-CH.C_6H_5 \\ CH_3.CH.CO.CH.CH_3 \end{matrix}$

s. Hptw. Bd. III, S. 239 und Spl. Bd. III, S. 176.

8. 3,5-Diäthyl-2,6-Diphenyltetrahydro-γ-Pyron $C_{21}H_{24}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.O-CH.C_6H_5 \\ C_2H_5.CH.CO.CH.C_2H_5 \end{matrix}$.

B. Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Dipropylketon (Spl. Bd. I, S. 510—511) in Gegenwart wässerig-alkoholischer Natronlauge bei Zimmertemperatur, neben α-Benzaldipropylketon (S. 134) (VORLÄNDER, *B.* **30**, 2262). — Sehr zähflüssiges Oel. Kp: ca. 220°. Wird von Brom substituirt.

9. 2,3,6-Triphenyltetrahydropyron $C_{23}H_{20}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.O-CH.C_6H_5 \\ CH_2.CO.CH.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei

der Condensation von Benzaldehyd und Phenylaceton (S. 115) durch verdünnte Kalilauge; am besten durch 8 Tage langes Schütteln unter wiederholtem Zusatz von überschüssigem Benzaldehyd und Kalilauge (GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, *M.* **18**, 440; **19**, 414). — Schmelzpunkt: 153°. Zerfällt beim Erwärmen in alkoholischer Lösung mit Salzsäure in Benzaldehyd und Benzyl-Styrylketon (S. 185).

10. 2,6-Di-p-tolyl-3-Phenyltetrahydropyron $C_{25}H_{24}O_2 = \begin{matrix} C_7H_7.CH.O-CH.C_7H_7 \\ CH_2.CO.CH.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Phenylaceton (S. 115) und p-Toluylsäurealdehyd (S. 40) durch KOH neben 1-p-Tolyl-4-Phenylbuten(1)-on(3) (S. 186) (Goldschmiedt, Kroczmař, *M.* **22**, 754). — Nadeln. Schmelzp.: 153—154°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

2. Polyketoverbindungen.

1. *Als* **3,4-Diketo-2,3-Dihydropyran** $C_5H_4O_3 = \begin{matrix} CH.O-CH_2 \\ CH.CO.CO \end{matrix}$ *kann die* **Pyromeconsäure** *s. Hptw. Bd. I, S. 626—627 und Spl. Bd. I, S. 264 aufgefasst werden* (vgl. Peratoner, *R. A. L.* [5] **11** I, 246).

2. 2,6-Dimethyl-3,5-Diacetopyron $C_{11}H_{12}O_4 = \begin{matrix} CH_3.C.O-C.CH_3 \\ CH_3.CO.C.CO.C.CO.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen der Kupferverbindung des Acetylacetons (Spl. Bd. I, S. 530) mit einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol auf 65° (Thomas, Lefèvre, *Bl.* [2] **50**, 193). Bei 2 Monate langem Stehen von Dithioacetylaceton (Spl. Bd. I, S. 532) mit einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol (Vaillant, *Bl.* [3] **13**, 1094). — Nadeln. Schmelzp.: 123—124°. Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Zersetzt sich rasch am Lichte.

XXb. Zweikernige Pyranverbindungen.

A. Stammkerne.

1. 2-Methyl-2,3-Dihydrobenzopyran $C_{10}H_{12}O = C_6H_4<\begin{matrix} O \quad CH.CH_3 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}$ *s. Spl. Bd. II, S. 693.*

2. 2-Propyl-2,3-Dihydrobenzopyran $C_{12}H_{16}O = C_6H_4<\begin{matrix} O-CH.C_3H_7 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}$ *s. Spl. Bd. II, S. 693.*

3. 2-Phenyl-2,3-Dihydrobenzopyran, „Flavan“ (vgl. Feuerstein, Musculus, *B.* 34, 412) $C_{15}H_{14}O = C_6H_4<\begin{matrix} O-CH.C_6H_5 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}$ *s. Spl. Bd. II, S. 694.*

4. 2-Phenylbenzopyran $C_{15}H_{12}O = C_6H_4<\begin{matrix} O \quad C.C_6H_5 \\ CH_2.CH \end{matrix}$. Bezeichnung als **Flaven**: Feuerstein, v. Kostanecki, *B.* **31**, 711 Anm.; vgl. dagegen Bülow, Wagner, *B.* **34**, 1192.

B. Hydroxylverbindungen.

„*Anhydrobenzopyranole*“ *(Alkyliden-Oxybenzopyrane)* entstehen durch Condensation von 1,3-Diketonen mit mehrwerthigen Phenolen, z. B.:

$$HO.C_6H_3.OH + CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 = HO.C_6H_3<\begin{matrix} O-C.CH_3 \\ C(:CH_2).CH \end{matrix} + 2H_2O.$$

Sie bilden mit starken Säuren salzartige Verbindungen, welche Farbstoffcharakter besitzen. Durch Reduction entstehen Leukoverbindungen (Alkyl-Oxybenzopyrane), welche durch Oxydationsmittel wieder in die Farbstoffbasen übergehen, selbst aber mit Säuren keine additionellen Verbindungen liefern (Bülow, Wagner, *B.* **34**, 1195).

I. Monohydroxylverbindungen.

1. 2-Methyl-4-Methylen-7-Oxybenzopyran, Anhydro-2,4-Dimethyl-7-Oxybenzopyranol $C_{11}H_{10}O_2$ =

HO·C₆H₃<—O—C.CH₃ ‖ —C(:CH₂).CH

B. Wird durch überschüssiges Natriumacetat aus der Lösung seines Chlorhydrates (s. u.) ausgeschieden (BÜLOW, WAGNER, *B.* **34**, 1199). — Amorphe, orangefarbene Flocken. Leicht löslich in Aceton und Pyridin, sehr wenig in Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether und Ligroïn. Wird durch Kochen mit 10%iger Kalilauge in Resacetophenon (S. 106) und Aceton gespalten. — Chlorhydrat $C_{11}H_{11}O_2Cl + H_2O$ = (Formel: HO·C₆H₃ mit O(H)(Cl), C.CH₃, CH, C(:CH₂) + H_2O) (vgl. B., v. SICHERER, *B.* **34**, 3920). *B.* Zu einer gekühlten Lösung von 11 g Resorcin (Spl. Bd. II, S. 564) in 5 ccm Eisessig und 10 g Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 530) leitet man 45 Minuten lang trockenes Salzsäuregas (B., W., *B.* **34**, 1198). Strohgelbe Prismen (aus HCl-haltigem Alkohol). Wird im Capillarrohre bei 160° dunkelgrün, bei 200° schwarz. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit intensiver grüner Fluorescenz. Löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. — Pikrat $C_{11}H_{10}O_2.C_6H_3O_7N_3$. *B.* Zur heissen Lösung des Chlorhydrat (s. o.) in 75 ccm einer Mischung von Essigsäure (30%ig) und Alkohol fügt man 20 ccm siedende Pikrinsäurelösung (1:15); beim Erkalten scheidet sich das Pikrat aus (B., W.). Grünlich-gelbe, rhombische Tafeln (aus 1%iger alkoholischer Pikrinsäurelösung).

Acetylderivat $C_{13}H_{12}O_3$ = $CH_3.CO.O.C_6H_3<$ O——C.CH₃ / C(:CH₂).CH. *B.* 1 g des Chlorhydrats (s. o.) erhitzt man mit 1,5 g entwässertem Natriumacetat, 2 g Essigsäureanhydrid und 5 g Eisessig zum gelinden Sieden, bis die braunrothe Farbe in schmutziges Grün umschlägt; nach dem Erkalten giesst man das Reactionsgemisch in Wasser (B., W., *B.* **34**, 1202). — Weisses, schwach gelbstichiges Pulver (amorph). Sintert im Capillarrohre bei 150—155° zu harziger Masse zusammen. Leicht löslich in Aceton, $CHCl_3$ und Aether, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2. 2-Phenyl-7-Oxy-2,3-Dihydrobenzopyran $C_{15}H_{14}O_2$ = HO·C₆H₃<O—CH.C₆H₅ / CH₂—CH₂

Acetylderivat $C_{17}H_{16}O_3$ = $C_{15}H_{13}O_2(C_2H_3O)$. *B.* Durch 7-stdg. Kochen von salzsaurem 2-Phenyl-7-Oxybenzopyranol(4) (S. 549) mit Zinkstaub und Eisessig und 2-stdg. Kochen der entstehenden Flüssigkeit mit Essigsäureanhydrid (BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 3895). — Weisse, amorphe Substanz. Schmelzp.: 112° bis 114° (unscharf). Leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

3. 2-Phenyl-4-Methyl-7-Oxybenzopyran $C_{16}H_{14}O_2$ = HO·C₆H₃<—O—C.C₆H₅ ‖ —CH(CH₃).CH

B. Durch Reduction von Anhydro-2-Phenyl-4-Methyl-7-Oxybenzopyranol (s. u.) mit Zinkstaub und Salzsäure (BÜLOW, WAGNER, *B.* **34**, 1793). — Gelblich-weisses Pulver. Sintert bei 155—160°. Unlöslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Oxydirt sich in feuchtem Zustande an der Luft.

Acetylderivat $C_{18}H_{16}O_3$ = $C_{16}H_{13}O_2(C_2H_3O)$. Weisses, amorphes Pulver. Sintert bei 115—120°. Leicht löslich (B., W., *B.* **34**, 1794).

4. 2-Phenyl-4-Methylen-7-Oxybenzopyran, Anhydro-2-Phenyl-4-Methyl-7-Oxybenzopyranol $C_{16}H_{12}O_2$ = HO·C₆H₃<—O—C.C₆H₅ ‖ —C(:CH₂).CH

B. Die Salzsäureverbindung (S. 547) entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in eine Lösung von Resorcin und Benzoylaceton in Eisessig; zur Darstellung der Farbstoffbase löst man die HCl-Verbindung in Alkohol und fügt Natriumacetat hinzu (BÜLOW, WAGNER, *B.* **34**, 1786). — Dunkelrothes, amorphes Pulver. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol, Essigester und Aether, unlöslich in Ligroïn, löslich in conc. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe und blaugrüner Fluorescenz. Zerfällt beim Kochen mit Aetzalkali in Acetophenon und Resacetophenon. Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure entsteht

2-Phenyl-4-Methyl-7-Oxybenzopyran (S. 546). — Salzsäureverbindung $C_{16}H_{12}O_2.HCl + H_2O$. Krystallisirt aus angesäuertem 40%igem Alkohol bei raschem Abkühlen in gelben Nadeln. Wird durch Wasser dissociirt. — Pikrinsäureverbindung $C_{16}H_{12}O_2.C_6H_3O_7N_3$. Prismatische Krystalle. Schwer löslich in Alkohol.

Methyläther $C_{17}H_{14}O_2 = C_{16}H_{11}O_2(CH_3)$. a) Amorphe Modification. *B.* Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat und Alkali auf das 2-Phenyl-4-Methylen-7-Oxybenzopyran (B., W., *B.* **34**, 1792). — Weisse Flocken. Sintert bei 120—125°. Unlöslich in Ligroïn, sonst leicht löslich.

b) Krystallinische Modification. *B.* Beim Erhitzen von 2 g der Salzsäureverbindung (s. o.), 3,1 g 10%iger methylalkoholischer Natriumlösung und 1 g CH_3J im Rohre auf 100—110° (6 Stunden) (B., W.). — Braunrothe Nadeln mit grünem Metallglanz. Sintert bei 261—263°. Löslich in siedendem Anilin, Nitrobenzol und Pyridin, sonst unlöslich.

Acetylderivat $C_{18}H_{14}O_3 = C_{16}H_{11}O(O.CO.CH_3)$. a) Amorphe Modification. *B.* Beim Schütteln des 2-Phenyl-4-Methylen-7-Oxybenzopyrans mit Essigsäureanhydrid und Kalilauge (Bülow, Wagner, *B.* **34**, 1790). — Weisses amorphes Pulver. Sintert bei 155—160°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn und kaltem Alkohol. Verwandelt sich beim Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid in die krystallinische Modification.

b) Krystallinische Modification. *B.* Beim Kochen der Salzsäureverbindung mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (B., W.). — Braune Blättchen mit grünem Metallglanz. Sintert über 300°. Löslich in heissem Anilin, Nitrobenzol und Pyridin, sonst unlöslich.

5. 2,4-Diphenyl-7-Oxy-2,3-Dihydrobenzopyran $C_{21}H_{18}O_2$ =

HO·C_6H_3<—O—CH.C_6H_5 / —CH(C_6H_5).CH_2>

B. Beim mehrstündigen Kochen von 2 g des Chlorhydrats des 2,4-Diphenyl-7-Oxybenzopyranols(4) (S. 550) in 90%iger Essigsäure mit Zinkstaub, bis die fast wasserhell gewordene Lösung auch beim Stehen an der Luft sich nicht mehr färbt (Bülow, v. Sicherer, *B.* **34**, 2384). — Weisses, amorphes, stark elektrisches Pulver. Färbt sich — im Röhrchen erhitzt — bei 142° intensiv roth und sintert von 150° an mehr und mehr. Leicht löslich in organischen Solventien. Wird aus seinen Lösungen in Laugen durch CO_2 ausgefällt. Die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt nicht.

Acetylderivat $C_{23}H_{20}O_3 = C_{21}O_{17}O(O.C_2H_3O)$. Schwach gelb gefärbter, amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 112—115° (B., v. S., *B.* **34**, 2385). Leicht löslich in organischen Solventien, unlöslich in verdünnten Laugen und in Wasser. Fluorescirt nicht in conc. Schwefelsäure.

6. 2,4-Diphenyl-7-Oxybenzopyran $C_{21}H_{16}O_2$ =

HO·C_6H_3<—O—C.C_6H_5 / —CH(C_6H_5).CH>.

4-Chlorderivat $C_{21}H_{15}O_2Cl$ =

HO·C_6H_3<—O—C.C_6H_5 ‖ —CCl(C_6H_5).CH>

B. Das Chlorhydrat (s. u.) entsteht bei 6-stdg. Erhitzen von 2 g des 2,4-Diphenyl-7-Oxybenzopyranol(4)-Chlorhydrats (S. 550) mit 25 ccm Salzsäure (D: 1,195) im Rohre auf 110° bis 120° (Bülow, v. Sicherer, *B.* **34**, 2382). — $C_{21}H_{15}O_2Cl.HCl$. Ockergelbe, stark glänzende Spiesse (aus HCl-haltigem Alkohol). Färbt sich bei etwa 120° orangeroth und zersetzt sich zwischen 140—170°. Leicht löslich in verdünnten Alkalien. Verliert beim Aufbewahren im evacuirten Exsiccator über H_2SO_4 1 Mol. HCl. Giebt fast sein gesammtes Chlor durch fortgesetztes Auswaschen mit immer neuen Mengen Wasser ab.

7. 2-Phenyl-4-Benzyl-7-Oxybenzopyran $C_{22}H_{18}O_2$ =

HO·C_6H_3<—O—C.C_6H_5 / —CH($CH_2.C_6H_5$).CH>.

Acetylderivat $C_{24}H_{20}O_3 = C_{22}H_{17}O(O.C_2H_3O)$. *B.* Aus dem Acetylderivat (S. 548) des 2-Phenyl-4-Benzal-7-Oxybenzopyrans durch Reduction mit Zinkstaub und einer Mischung von Eisessig und Essigsäureanhydrid unter Rückfluss (Bülow, Grotowsky, *B.* **35**, 1525). — Weisse Flocken, die nicht krystallisiren. Unlöslich in Ligroïn und Wasser, sonst leicht löslich. Beginnt bei 60° zu sintern.

8. 2-Phenyl-4-Benzal-7-Oxybenzopyran, Anhydro-2-Phenyl-4-Benzyl-7-Oxybenzopyranol $C_{22}H_{16}O_2$ =

HO·C_6H_3<—O—C.C_6H_5 ‖ —C(:CH.C_6H_5).CH>

B. Entsteht als Chlorhydrat (S. 548) aus ω-Phenacetylaceto-

phenon (S. 229) und Resorcin (Spl. Bd. II, S. 564) in Eisessig unter Durchleiten eines trockenen HCl-Stromes (Bülow, Grotowsky, *B.* **35**, 1519). — Rothe Flocken. Liefert durch Aufspaltung in alkalischer Lösung Acetophenon (S. 90), eine Verbindung der empirischen Zusammensetzung des ω-Phenylresacetophenons (S. 164, Z. 3 v. u.), Resorcin und andere Producte. — Chlorhydrat $C_{22}H_{16}O_2.HCl + 2H_2O$. Gelbrothe Nadeln. Zersetzt sich zwischen 120—202°. Verliert sein Krystallwasser und einen Theil HCl beim Liegen an der Luft, rascher im Vacuum. Löslich in heissem, HCl-haltigem Alkohol und Eisessig und in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Durch H_2O dissociirbar. — Pikrat $C_{22}H_{16}O_2.C_6H_3O_7N_3$. Braungelbe Nadeln. Schmelzp.: 208° (unter Zersetzung). Unlöslich in organischen Mitteln, löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe und gelblichgrüner Fluorescenz.

Methyläther $C_{23}H_{18}O_2 = C_{22}H_{15}O_2(CH_3)$. *B.* Aus dem Chlorhydrat (s. o.), Natriummethylat und CH_3J (B., G., *B.* **35**, 1524). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 107—108,5°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser, löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz.

Acetylderivat $C_{24}H_{18}O_3 = C_{22}H_{15}O(O.C_2H_3O)$. *B.* Aus dem Chlorhydrat (s. o.) und Essigsäureanhydrid durch mehrstündiges Kochen bei Gegenwart von wenig Eisessig und Natriumacetat (Bülow, Grotowsky, *B.* **35**, 1522). — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol) Schmelzp.: 125—127°. Unlöslich in Wasser und Natronlauge, sonst leicht löslich, löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Liefert durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig 2-Phenyl-4-Benzyl-7-Acetoxybenzopyran (S. 547).

Benzoylderivat $C_{29}H_{20}O_3 = C_{22}H_{15}O(O.C_7H_5O)$. *B.* Aus dem Chlorhydrat (s. o.) und Benzoylchlorid + Alkali (B., G., *B.* **35**, 1523). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in heissem Alkohol, Aether und Ligroïn, unlöslich in kaltem Alkohol, Wasser und Natronlauge.

8-Nitrosoderivat $C_{22}H_{15}O_3N =$ [Formel: HO·C₆H(NO)<O—C.C₆H₅ ‖ C(:CH.C₆H₅).CH]. *B.* Aus dem Chlorhydrat (s. o.) und Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (Bülow, Grotowsky, *B.* **35**, 1524). — Rothes Pulver. Schmelzp.: 172° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser und Ligroïn, sonst leicht löslich, löslich in Natronlauge und conc. Schwefelsäure mit rother Farbe ohne Fluorescenz.

9. 2-Phenyl-4-Benzal-5 (oder 7)-Methyl-7 (oder 5)-Oxybenzopyran $C_{23}H_{18}O_2 =$ [Formel: HO-, CH₃-substituierter Benzolring mit O—C.C₆H₅ ‖ CH—C(:CH.C₆H₅)] oder [Formel: H₃C-, OH-substituierter Benzolring mit O—C.C₆H₅ ‖ CH—C(:CH.C₆H₅)]. *B.* Das Chlorhydrat entsteht aus ω-Phenacetylacetophenon (S. 229) und Orcin (Spl. Bd. II, S. 581) in Eisessig unter Durchleiten eines trockenen HCl-Stromes (Bülow, Grotowsky, *B.* **35**, 1808). — Chlorhydrat $C_{23}H_{18}O_2.HCl + 4H_2O$. Orangerothe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Dissociirt ziemlich leicht. Löslich in Natronlauge und conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluorescenz; durch Natriumacetat wird die Base in braunen Flocken abgeschieden. — Kobalticyanid $C_{23}H_{18}O_2.H_3Co(CN)_6 + H_2O$. Rothe Blättchen. Verharzt gegen 200°. — Pikrat $C_{23}H_{18}O_2.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 181°.

Methylderivat $C_{24}H_{20}O_2 = C_{23}H_{17}O_2(CH_3)$. Gelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 141—145° (B., G., *B.* **35**, 1809). Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, sonst leicht löslich.

Acetylderivat $C_{25}H_{20}O_3 = C_{23}H_{17}O(O.CO.CH_3)$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 134°. Unlöslich in Ligroïn, sonst leicht löslich (Bülow, Grotowsky, *B.* **35**, 1809). Die schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht.

Benzoylderivat $C_{30}H_{22}O_3 = C_{23}H_{17}O(O.CO.C_6H_5)$. Gelbe Nadeln (B., G., *B.* **35**, 1809). Schwer löslich in kaltem Alkohol, sonst leicht löslich.

2. Dihydroxylverbindungen.

I. Verbindungen $C_{11}H_{10}O_3$.

1) ***2-Methyl-4-Methylen-5,7-Dioxybenzopyran, Anhydro-2,4-Dimethyl-5,7-Dioxybenzopyranol*** $(HO)_2C_6H_2<\begin{matrix}O\text{———}C.CH_3\\ C(:CH_2).CH\end{matrix}$. *B.* Man löst das Chlorhydrat

(s. u.) mit der entsprechenden Menge Kaliumacetat in Eisessig und versetzt die mit Wasser verdünnte Lösung mit Sodalösung (BÜLOW, WAGNER, *B.* **34**, 1204). — Gelbe Flocken mit $1 H_2O$, die bei längerem Stehen undeutlich krystallinisch werden. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. Wird durch Kochen mit 10%iger Kalilauge in Aceton, Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614) und Essigsäure gespalten. — Chlorhydrat $C_{11}H_{11}O_3Cl = C_{11}H_{10}O_3.HCl$. *B.* Zu einer Lösung von 1,62 g Phloroglucin in 1 g Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 530) und 15 ccm Eisessig leitet man bei niederer Temperatur 20 Minuten trockenes Salzsäuregas (B., W., *B.* **34**, 1203). Citronengelbe Blättchen. Schwärzt sich im Capillarrohre bei 250°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Aether, leicht löslich in HCl-haltigem verdünnten Alkohol. Wird durch reines Wasser leicht dissociirt. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit rein gelber Farbe ohne Fluorescenz. — Pikrat $C_{11}H_{10}O_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus ½%iger alkoholischer Pikrinsäurelösung).

Diacetylderivat $C_{15}H_{14}O_5 = C_{11}H_8O_3(C_2H_3O)_2$. *B.* 1 g des Chlorhydrats (s. o.) kocht man gelinde mit 1,8 g entwässertem Natriumacetat, 2,5 g Essigsäureanhydrid und 5 g Eisessig ca. 1 Stunde; das erkaltete Reactionsgemisch giesst man in Wasser (B., W., *B.* **34**, 1206). — Gelblich-weisses, amorphes Pulver. Leicht löslich in Aceton, Aether und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Sintert im Capillarrohre bei 145—155° zu einer rothbraunen Masse zusammen.

2) ***2-Methyl-4-Methylen-7,8-Dioxybenzopyran*** $(HO)_2C_6H_2<\begin{matrix}O\text{——}C.CH_3\\C(:CH_2)\,CH\end{matrix}$. *B.* Wird durch überschüssiges Natriumacetat aus der Lösung seines Chlorhydrates (s. u.) ausgeschieden (BÜLOW, WAGNER, *B.* **34**, 1207). — Violettrothes, amorphes Pulver. Schwärzt sich im Capillarrohre oberhalb 150°, ohne bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen. Löslich in Alkohol, Aether und Pyridin mit violetter, in Eisessig mit braunrother Farbe, unlöslich in Ligroïn. Wird durch 10%ige Kalilauge in Aceton und Gallacetophenon (S. 109) gespalten. — Chlorhydrat $C_{11}H_{10}O_3.HCl + H_2O$. *B.* Zu einer Lösung von 12,6 g Pyrogallol (Spl. Bd. II, S. 611) in 25 ccm Eisessig und 10 g Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 530) leitet man 30—40 Minuten trockenes Salzsäuregas (B., W., *B.* **34**, 1206). Dunkelorangerothe Krystalle (aus HCl-haltigem Alkohol) mit 1 Mol. Krystallwasser. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe ohne Fluorescenz. Unlöslich in Aether. Zersetzt sich im Capillarrohre oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. — Pikrat $C_{11}H_{10}O_3.C_6H_3O_7N_3$. Orangerothe Nadeln.

Diacetylderivat $C_{15}H_{14}O_5 = C_{11}H_8O_3(C_2H_3O)_2$. *B.* Man erhitzt 1 g des Chlorhydrats (s. o.) mit 1,8 g entwässertem Natriumacetat, 2,5 g Essigsäureanhydrid und 8 g Eisessig ca. 1 Stunde zum gelinden Sieden und giesst nach dem Erkalten das Reactionsgemisch in Wasser (B., W., *B.* **34**, 1209). — Gelblich-weisses, amorphes Pulver.

2. 2-Phenyl-4,7-Dioxybenzopyran, 2-Phenyl-7-Oxybenzopyranol(4) $C_{15}H_{12}O_3$ =

HO.C_6H_3<—O C.C_6H_5 ‖ —CH(OH).CH

B. Das Chlorhydrat (s. u.) entsteht beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in die eisessigsaure Lösung eines molekularen Gemenges von Benzoylacetalaldehyd (S. 69) und Resorcin (Spl. Bd. II, S. 564). Durch Zusatz von Natriumacetat zur wässerigen Lösung des Chlorhydrats erhält man die freie Base (BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 3893). — Rothbraune, amorphe Flocken. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Durch Erhitzen mit Kali entstehen Acetophenon (S. 90), Resorcin und Benzoësäure. — $C_{15}H_{12}O_3.HCl$. Bräunlich-orangefarbene Krystalle. Schmelzp.: 152—153°. Löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, in verdünntem Alkali mit braunrother Farbe, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und HCl-haltigem Wasser, unlöslich in Aether und Ligroïn. Mit Wasser erfolgt Spaltung in Base und Säure. — $(C_{15}H_{12}O_3)_2H_2PtCl_6$. Orangegelbe Spiesse aus Wasser. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig. Schmelzpunkt: 244° (unter Schwärzung bei 240° und Zersetzung). — $C_{15}H_{12}O_3.HAuCl_4$. Braungelbe Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser. Schmelzp.: 178° (unter Zersetzung). — Pikrat $C_{15}H_{12}O_3.C_6H_3O_7N_3$. Tiefgelbe Nadeln (aus siedendem Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 232—234° (unter Bräunung und Zersetzung).

7(?)-Methyläther $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3.O.C_{15}H_{11}O_2$. *B.* Durch Kochen des salzsauren Phenyloxybenzopyranols (s. o.) mit Natriummethylat und CH_3J (B., v. S., *B.* **34**, 3895). — Braunviolettes, amorphes Pulver. Sehr wenig löslich in Alkalien. Fluorescirt in conc. schwefelsaurer Lösung nicht.

Diacetylderivat $C_{19}H_{16}O_5 = C_{15}H_{10}O_3(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus salzsaurem Phenyloxybenzopyranol (s. o.), Eisessig und Essigsäureanhydrid (BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 3895). — Violettgraues, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Schmelzp.: 160° (unscharf).

3. Verbindungen $C_{16}H_{12}O_3$.

1) ***2-Phenyl-4-Methylen-5,7-Dioxybenzopyran, Anhydro-2-Phenyl-4-Methyl-5,7-Dioxybenzopyranol:*** HO.C₆H₂(OH)<O—C.C₆H₅ / —C(:CH₂).CH (Strukturformel). *B.* Aus Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614) und Benzoylaceton (S. 207) in Eisessiglösung durch HCl-Gas (Bülow, Wagner, *B.* **34**, 1795). — Rothbraunes, amorphes Pulver. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, sonst leicht löslich. Zerfällt bei der Spaltung durch Alkalien in Acetophloroglucin (S. 110) und Acetophenon (S. 90). — $C_{16}H_{12}O_3.HCl + H_2O$. Orangerothe Nadeln. Schwer löslich in angesäuertem Alkohol, sonst unlöslich. — Pikrat $C_{16}H_{12}O_3.C_6H_3O_7N_3$. Orangerothe Nadeln.

Diacetylderivat $C_{20}H_{16}O_5 = C_{16}H_{10}O_3(C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Kochen des Chlorhydrats (s. o.) mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (B., W.). — Bräunlichweisses, amorphes Pulver.

2) ***2-Phenyl-4-Methylen-7,8-Dioxybenzopyran:*** *B.* Aus Pyrogallol (Spl. Bd. II, S. 611) und Benzoylaceton (S. 207) in Eisessiglösung durch HCl-Gas (Bülow, Wagner, *B.* **34**, 1800). — Schwarzes Krystallpulver. Löslich in Alkohol, Chloroform und Pyridin mit violetter Farbe, schwer löslich in Aether, Benzol und Essigester, unlöslich in Ligroïn. Bei der Spaltung durch Alkalien entsteht Gallacetophenon und Acetophenon. — $C_{16}H_{12}O_3.HCl$. Rothbraunes Krystallpulver. Schwer löslich in angesäuertem Wasser und Alkohol, sonst unlöslich. — Pikrat $C_{16}H_{12}O_3.C_6H_3O_7N_3$. Dunkelviolette, hexagonale Tafeln.

Diacetylderivat $C_{20}H_{16}O_5 = C_{16}H_{10}O_3(C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Kochen des Chlorhydrats (s. o.) mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (B., W.). — Rothbraune, rechteckige Tafeln mit grünem Metallglanz. Löslich in heissem Anilin, Nitrobenzol und Pyridin, sonst sehr wenig löslich.

4. 2,4-Diphenyl-7-Oxybenzopyranol(4) $C_{21}H_{16}O_3$ =

HO.C₆H₃<O—C.C₆H₅ / —C(OH)(C₆H₅).CH (Strukturformel)

B. Das Chlorhydrat (s. u.) entsteht durch Condensation von Dibenzoylmethan (S. 224) mit Resorcin (Spl. Bd. II, S. 564) in Eisessig mittels HCl (Bülow, von Sicherer, *B.* **34**, 2374). — Rubinrothe Nädelchen. Zersetzt sich im Capillarrohre bei 250—260°. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in organischen Solventien, ausser in Ligroïn. Wird durch Alkali in Acetophenon (S. 90) und Benzoresorcin (Hptw. Bd. III, S. 199) gespalten. Wird von $KMnO_4$ oder K_3FeCy_6 in alkalischer Lösung fast momentan zerstört. Durch Erhitzen mit Salzsäure entsteht das Chlorhydrat des 2,4-Diphenyl-7-Oxy-4-Chlorbenzopyrans (S. 547). Liefert bei längerem Kochen mit Zinkstaub in Essigsäure das 2,4-Diphenyl-7-Oxy-2,3-Dihydrobenzopyran (S. 547). — Chlorhydrat $C_{21}H_{16}O_3.HCl + 2H_2O$. Aus Eisessig oder aus salzsäurehaltigem, 50%igem Alkohol gelborange bis orange gefärbte Nadeln, über 200° sich dunkler färbend ohne bestimmten Schmelzpunkt. Löslich in heissem Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser, schwer in Eisessig, unlöslich in Aether und Ligroïn. Die schwach gelb gefärbte Lösung in conc. Schwefelsäure zeigt intensive gelbgrüne Fluorescenz. Dissociirt in angesäuerter wässeriger Lösung bei starker Verdünnung fast vollständig in Base und HCl. Verwandelt sich beim Aufbewahren an der Luft oder im evacuirten Exsiccator über H_2SO_4, sowie beim Erhitzen auf nur 80° unter theilweiser HCl-Abspaltung in ein gelbes Pulver, das, bei höherer Temperatur getrocknet, an der Luft oder beim Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem 99%igen Eisessig unter Aufnahme von 2 Mol. HCl das Chlorhydrat zurückbildet. — $(C_{21}H_{16}O_3)_2 H_2PtCl_6$ Citronengelbe Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol und Chloroform. Zersetzt sich von 200° an, plötzlich aber bei 235° unter Aufschäumen. — $AuCl_3.C_{21}H_{16}O_3.HCl$. Rothe, viereckige Täfelchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 236° (unter Zersetzung). — Saures Sulfat $C_{21}H_{16}O_3.H_2SO_4 + 2H_2O$. *B.* Aus der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats (s. o.) mittels alkoholischer Schwefelsäure. Orangerothe Nadeln (aus etwas schwefelsäurehaltigem Alkohol). Dissociirt etwas langsamer als das Chlorhydrat. Bildet beim Aufbewahren ein gelbes Pulver. — Pikrat $C_{21}H_{16}O_3.C_6H_3O_7N_3$. *B.* Aus der wässerigen, salzsäurehaltigen Lösung des Chlorhydrats (s. o.) mittels der äquivalenten Menge Pikrinsäure (1 : 30) in der Siedehitze (B., v. S., *B.* **34**, 2377). Gelbe Nädelchen (aus angesäuertem Alkohol); im Capillarrohre bei etwa 200° sich schwärzend und bei 260° sich zersetzend.

Dibromid $C_{21}H_{16}O_3Br_2$. *B.* Bei langsamem Durchleiten von trockenem Bromdampf durch eine Lösung des Diphenyl-Oxybenzopyranol-Chlorhydrats (S. 550) in Eisessig (B., v. S., *B.* **34**, 2381). — Braunrothe Spiesse (aus einem Gemisch gleicher Volumina Eisessig + Alkohol) von grünlichem Metallglanz. Zersetzt sich über 240°. Leicht löslich in verdünntem Alkali mit braunrother Farbe und in siedendem Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Aether. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub ein bromfreies Reductionsproduct. Fluorescirt nicht in H_2SO_4-Lösung.

Dimethyläther $C_{23}H_{20}O_3$ = $CH_3.O.C\!=\!CH.C.O.C(C_6H_5)$ / $CH:CH.C.C.CH$ / C_6H_5 $O.CH_3$. *B.* Man erhitzt eine Lösung von 1,5 g Diphenyl-Oxybenzopyranol-Chlorhydrat (S. 550) in 5,4 g 5 % metallisches Natrium enthaltendem Methylalkohol mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. CH_3J etwa 2 Stunden unter Rückfluss (B., v. S., *B.* **34**, 2380). — Weisse Nadeln aus Methylalkohol. An Luft und Licht sich gelb färbend. Schmelzp.: 104°. Sehr leicht löslich in CS_2, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Alkali. Die fast farblose Lösung in conc. Schwefelsäure zeigt lebhafte gelbgrüne Fluorescenz. Aehnlich fluorescirt die eisessigsaure, weit schwächer die alkoholische Lösung.

Monoacetylderivat $C_{23}H_{18}O_4 = C_{21}H_{15}O_3(C_2H_3O)$. *B.* Aus der Diacetylverbindung (s. u.) bei schnellem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bis zum eben beginnenden Sieden (Bülow, v. Sicherer, *B.* **34**, 2379). — Rothe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 119°. Leicht löslich in Laugen. Die schwach gelb gefärbte Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grün.

Diacetylderivat $C_{25}H_{20}O_5 = C_{21}H_{14}O_3(C_2H_3O)_2$. *B.* Man kocht 5 g Diphenyl-Oxybenzopyranol-Chlorhydrat (S. 550) und 5 g geschmolzenes Natriumacetat mit 10 g Eisessig und etwas überschüssigem Acetanhydrid 15—20 Minuten am Rückflusskühler (B., v. S., *B.* **34**, 2378). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 110—112° (unter Zersetzung). Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Laugen. Die gelb gefärbte Lösung in conc. Schwefelsäure zeigt grüne Fluorescenz.

Dibenzoylderivat $C_{35}H_{24}O_5 = C_{21}H_{14}O_3(C_7H_5O)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2 g des Diphenyl-Oxybenzopyranol-Chlorhydrats (S. 550) in einer 3 At.-Gew. Natrium entsprechenden 5%igen, methylalkoholischen Natronlauge unter Kühlung und Schütteln tropfenweise mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid, giebt Wasser bis zur eben beginnenden Trübung hinzu und filtrirt (B., v. S., *B.* **34**, 2379). — Tief rubinrothe, prismatische Krystalle, die goldiggrünglänzend schimmern. Zersetzt sich von 110° an. Unlöslich in Wasser und Alkalien, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig. Die gelbliche Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grün.

8-Nitrosoderivat des 2,4-Diphenyl-7-Oxybenzopyranols(4) $C_{21}H_{15}O_4N = C_{21}H_{15}O_3.NO$. *B.* Aus der Eisessiglösung des Diphenyl-Oxybenzopyranol-Chlorhydrats (S. 550) bei vorsichtigem Zufügen von einer 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ entsprechenden Menge einer 20%igen $NaNO_2$-Lösung (Bülow, v. Sicherer, *B.* **34**, 2382). — Scharlachrothe Nädelchen (aus 50%igem Alkohol), bei 135° erweichend, bei 158° geschmolzen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in verdünnten Alkalien mit rothgelber Farbe und daraus durch CO_2 wieder fällbar. Die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt schwach grünlich. Zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

5. Verbindungen $C_{22}H_{16}O_3$.

HO.C₆H₂(OH)(—O—C.C₆H₅)(—C(:CH.C₆H₅).CH) [Formel: HO / —O / C.C₆H₅ / ‖ / —C(:CH.C₆H₅).CH / OH]

1) ***2-Phenyl-4-Benzal-5,7-Dioxybenzopyran:*** *B.* Das Chlorhydrat entsteht aus ω-Phenacetylacetophenon (S. 229) und Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614) in Eisessig durch HCl (Bülow, Grotowsky, *B.* **35**, 1803). — Chlorhydrat $C_{22}H_{16}O_3.HCl + H_2O$. Orangerothe Krystalle (aus HCl-haltigem Alkohol). Schmelzp.: 241° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich oder unlöslich in organischen Mitteln. Löslich in kalter Natronlauge, sowie in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe, ohne Fluorescenz. Liefert durch Spaltung mit wässeriger Kalilauge Acetophenon (S. 90) neben anderen Producten. — Pikrat $C_{22}H_{16}O_3.C_6H_3O_7N_3$. Orangerothe Nadeln. Zersetzt sich bei 205°.

Dimethyläther $C_{24}H_{20}O_3 = C_{22}H_{14}O_3(CH_3)_2$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 140—142° (unter Zersetzung) (B., G., *B.* **35**, 1804).

Diacetylderivat $C_{26}H_{20}O_5 = C_{22}H_{14}O_3(C_2H_3O)_2$. Zersetzt sich bei 148—149,5°. Unlöslich in Ligroïn und Wasser, sonst leicht löslich. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit rothgelber Farbe (Bülow, Grotowsky, *B.* **35**, 1804).

2) ***2-Phenyl-4-Benzal-6,7-Dioxybenzopyran*** $(HO)_2C_6H_2<\begin{matrix}O\text{———}C.C_6H_5\\ C(:CH\ C_6H_5).\ddot{C}H\end{matrix}$.

B. Das Chlorhydrat (s. u.) entsteht aus ω-Phenacetylacetophenon (S. 229) und Oxyhydrochinon (Spl. Bd. II, S. 613) durch HCl in Eisessig (Bülow, Grotowsky, *B.* **35**, 1805). — Rubinrothe Krystalle aus Alkohol. Verharzt bei 170°. Unlöslich in Ligroïn und Wasser, sonst leicht löslich. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz. Ist in Natronlauge weniger löslich als die Isomeren (s. S. 551 u. unten). — Chlorhydrat $C_{22}H_{16}O_3.HCl + 1^1/_2H_2O$. Braune Blättchen (aus HCl-haltigem Alkohol). Schmelzp.: 169° (unter Zersetzung). — Saures Sulfat $C_{22}H_{16}O_3.H_2SO_4 + 3H_2O$. Rothbraune Nadeln. Schmilzt zwischen 150° und 183°. — Pikrat $C_{22}H_{16}O_3.C_6H_3O_7N_3$. Braunrothe Krystalle. Schmelzp.: 198° (unter Zersetzung). Dissociirt mit Wasser.

Diacetylderivat $C_{26}H_{20}O_5 = C_{22}H_{14}O_3(C_2H_3O)_2$. Citronengelbe Nadeln oder Blättchen (aus Essigsäure oder verdünntem Alkohol) (B., G., *B.* **35**, 1807). Unlöslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz.

3) ***2-Phenyl-4-Benzal-7,8-Dioxybenzopyran*** $(HO)_2C_6H_2<\begin{matrix}O\text{———}C.C_6H_5\\ C(:CH.C_6H_5).\ddot{C}H\end{matrix}$.

B. Das Chlorhydrat entsteht aus ω-Phenacetylacetophenon (S. 229) und Pyrogallol (Spl. Bd. II, S. 611) in Eisessig durch HCl (Bülow, Grotowsky, *B.* **35**, 1800). — Chlorhydrat $C_{22}H_{16}O_3.HCl + H_2O$. Rothbraune Nadeln (aus HCl-haltigem Eisessig oder Alkohol). Zersetzungspunkt: 245°. Löst sich in conc. Schwefelsäure unter HCl-Abspaltung mit gelber Farbe, ohne Fluorescenz. Wird durch Wasser theilweise dissociirt. Durch Natriumacetat wird die Base in Freiheit gesetzt. — Pikrat $C_{22}H_{16}O_3.C_6H_3O_7N_3$. Rothbraune Blättchen. Schmelzp.: 193°.

Dimethyläther $C_{24}H_{20}O_3 = C_{22}H_{14}O_3(CH_3)_2$. Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 141—143° (B., G.).

Diacetylderivat $C_{26}H_{20}O_5 = C_{22}H_{14}O_3(C_2H_3O)_2$. Hellgelbe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 160° (unter Zersetzung) (Bülow, Grotowsky, *B.* **35**, 1801).

Dibenzoylderivat $C_{36}H_{24}O_5 = C_{22}H_{14}O_3(C_7H_5O)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 178° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in heissem Alkohol. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe (B., G., *B.* **35**, 1802).

3. Trihydroxylverbindungen.

I. Verbindungen $C_{15}H_{12}O_4$.

1) ***2-Phenyl-4,5,7-Trioxybenzopyran, 2-Phenyl-5,7-Dioxybenzopyranol(4):***

HO·⟨C₆H₂(OH)⟩ —O———C.C₆H₅ / —CH(OH).CH (Strukturformel)

B. Das Chlorhydrat entsteht durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine Lösung von Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614) und Benzoylacetaldehyd (S. 69); durch Eintragen in warme Natriumacetatlösung erhält man die freie Base als braunrothes, amorphes Pulver (Bülow, v. Sicherer, *B.* 34, 3896). — $C_{15}H_{12}O_4.HCl$. Ziegelrother, krystallinischer Körper. Sehr wenig löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

2) ***2-Phenyl-4,7,8-Trioxybenzopyran, 2-Phenyl-7,8-Dioxybenzopyranol(4):***

OH / HO·⟨C₆H⟩ —O———C.C₆H₅ / —CH(OH).CH (Strukturformel)

B. Durch Einleiten von HCl-Gas zu einer Lösung von Pyrogallol (Spl. Bd. II, S. 611) und Benzoylacetaldehyd (S. 69) in Eisessig und Zersetzen des in Salzsäure gelösten Reactionsproductes mit Natriumacetat (Bülow, v. Sicherer, *B.* **34**, 3896). — Dunkelbraunes, amorphes Pulver. Leicht löslich in verdünnten Alkalien mit violettbrauner Farbe.

2. Verbindungen $C_{21}H_{16}O_4$.

1) ***2,4-Diphenyl-4,5,7-Trioxybenzopyran, 2,4-Diphenyl-5,7-Dioxybenzopyranol(4):***

HO·⟨C₆H₂(OH)⟩ —O———C.C₆H₅ / —C(OH)(C₆H₅).CH (Strukturformel)

B. Analog dem 2,4-Diphenyl-4,7,8-Trioxybenzopyran (s. o.) aus Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614) und Dibenzoylmethan (S. 224) (Bülow, v. Sicherer, *B.* **34**, 3925). — Ponceaufarbige, würfelige Krystalle (aus siedendem Alkohol). — $C_{21}H_{16}O_4.HCl$. Prismatische, rothe Krystalle (aus heissem, verdünnten Alkohol). Zersetzt sich bei 260°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Eisessig und salzsäurehaltigem

Wasser, unlöslich in Aether, löslich in Alkalien mit braunrother, in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluorescenz. Verliert beim Liegen an der Luft HCl. Dissociirt mit Wasser.

Triacetylderivat $C_{27}H_{22}O_7 = C_{21}H_{13}O(O.C_2H_3O)_3$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen der Base mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (B., v. S., *B.* **34**, 3926). — Schwarzbraune Prismen (aus Alkohol und siedendem Nitrobenzol). Zersetzt sich oberhalb 200°. Löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe, unlöslich in Alkalien.

8-Nitrosoverbindung $C_{21}H_{15}O_5N = C_{21}H_{15}O_4(NO)$. *B.* Durch Zusatz von $NaNO_2$-Lösung zur salzsauren Lösung der Base (Bülow, v. Sicherer, *B.* 34, 3926). — Rothbraune Nädelchen aus Alkohol. Zersetzt sich über 230°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Alkalien mit braunrother, in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2) ***2,4-Diphenyl-4,6,7(?)-Trioxybenzopyran, 2,4-Diphenyl-6,7(?)-Dioxybenzopyranol(4):***

HO·, HO· C_6H_2 —O——C.C_6H_5 ‖ —C(OH)(C_6H_5).CH

B. Entsteht aus Oxyhydrochinon-Triacetat (Spl. Bd. II, S. 614) und Dibenzoylmethan (S. 224), gelöst in Eisessig, durch Einleiten von HCl-Gas in Form seines salzsauren Salzes, welches durch Natriumacetat zersetzt wird (Bülow, v. Sicherer, *B.* **34**, 3927). — Rubinrothe Krystalle (aus siedendem Alkohol). — $C_{21}H_{16}O_4.HCl$. Ockergelbe Täfelchen (aus salzsäurehaltigem Eisessig). Schmelzp.: 272° (unter Zersetzung). Ziemlich löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in Wasser und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt schwach grün. — Pikrat $C_{21}H_{16}O_4.C_6H_3O_7N_3$. Rothe Nädelchen. Erweicht bei 220°, schmilzt bei 236° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser.

3) ***2,4-Diphenyl-4,7,8-Trioxybenzopyran, 2,4-Diphenyl-7,8-Dioxybenzopyranol(4):***

OH, HO· C_6H_2 —O——C.C_6H_5 ‖ —C(OH)(C_6H_5).CH

B. Entsteht durch 8-stdg. Einleiten von HCl-Gas in eine gekühlte eisessigsaure Lösung von Pyrogallol (Spl. Bd. II, S. 611) und Dibenzoylmethan (S. 224) und Zersetzen des gebildeten Chlorhydrats mit Natriumacetat (Bülow, v. Sicherer, *B.* **34**, 3920). — Mikrokrystallinische, violette Nädelchen. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, sonst ziemlich leicht löslich. Liefert bei der Aufspaltung mit 10%iger Kalilauge Acetophenon (S. 90) und Pyrogallol. — $C_{21}H_{16}O_4.HCl$. Bordeauxfarbige, kupferglänzende Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und verdünnter Salzsäure, leicht in Aetzalkalien mit braunrother, in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluorescenz, unlöslich in Aether und Ligroïn. Verliert den HCl beim Liegen an der Luft oder im Exsiccator. — Pikrat $C_{21}H_{16}O_4.C_6H_3O_7N_3$. Braunviolette Nädelchen (aus siedendem Alkohol). Beginnt bei 200° zu erweichen und bei 242° zu schmelzen (unter Zersetzung). — $(C_{21}H_{16}O_4)_2H_2PtCl_6$. Kupferfarbene Nadeln. Erweicht bei 150°, schmilzt bei 178°. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol und Chloroform.

Triacetylderivat $C_{27}H_{22}O_7 = C_{21}H_{13}O(O.C_2H_3O)_3$. *B.* Aus 2,4-Diphenyl-7,8-Dioxybenzopyranol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in essigsaurer Lösung (B., v. S., *B.* **34**, 3923). — Schwarzbraune Prismen aus Pyridin; braunviolette Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich oberhalb 230°. Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Alkalien, löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluorescenz.

C. Carbonsäuren der zweikernigen Pyranverbindungen.

I. Carbonsäuren mit vier Atomen Sauerstoff.

1. Benzopyron(4)-Carbonsäure(2), Chromon-β-Carbonsäure $C_{10}H_6O_4 = C_6H_4<^{O-C.CO_2H}_{CO.CH}$. *B.* Aus Phenoxyfumarsäure (Spl. Bd. II, S. 366) und conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Ruhemann, Stapleton, *Soc.* **77**, 1184). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 250—251° (unter Zersetzung). — $Ag.C_{10}H_5O_4$. Nadeln aus Wasser (R., Bausor, *Soc.* **79**, 471).

Verbindung mit Ammoniak $C_{10}H_9O_4N = C_6H_4<^{O——C.CO_2H}_{C(OH)(NH_2).CH}$. *B.* Man löst Benzopyroncarbonsäure in conc. Ammoniak, vertreibt das NH_3 unter vermindertem Druck und fällt die Lösung mit Salzsäure (R., B., *Soc.* **79**, 471). — Wird beim Kochen

mit Wasser oder Alkohol zersetzt unter NH_3-Entwickelung und Bildung von Benzopyroncarbonsäure.

Benzopyroncarbonsäureäthylester $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4<\begin{matrix}O-C.CO_2.C_2H_5\\ CO.CH\end{matrix}$. *B.* Aus der Säure in absolut alkoholischer Lösung durch conc. Schwefelsäure (R., B., *Soc.* **79**, 472). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 69—70°.

Benzopyroncarbonsäureamid $C_{10}H_7O_3N = C_9H_5O_2(CO.NH_2)$. *B.* Aus dem Aethylester (s. o.) mit alkoholischem Ammoniak (RUHEMANN, BAUSOR, *Soc.* **79**, 472). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Erweicht bei 230°. Schmelzp.: 252°.

2. Säuren $C_{11}H_8O_4$.

1) ***6-Methylbenzopyron(4)-Carbonsäure(2), p-Tolupyroncarbonsäure:*** (Formel: $H_3C\cdot C_6H_3$ mit —O—C.CO₂H und —CO.CH)
B. Aus p-Kresoxyfumarsäure und conc. Schwefelsäure (RUHEMANN, BAUSOR, *Soc.* **79**, 474). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 258° (unter Zersetzung).

2) ***7-(oder 5?)-Methylbenzopyron(4)-Carbonsäure(2), m-Tolupyroncarbonsäure*** $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}O-C.CO_2H\\ CO.CH\end{matrix}$. *B.* Aus m-Kresoxyfumarsäure (Spl. Bd. II, S. 429) und conc. Schwefelsäure (RUHEMANN, BAUSOR, *Soc.* **79**, 473). — Platten aus Alkohol. Erweicht bei 222°. Schmelzp.: 233—234° (unter Zersetzung).

3) ***8-Methylbenzopyron(4)-Carbonsäure(2), o-Tolupyroncarbonsäure:*** (Formel: CH_3 am Benzolring, —O—C.CO₂H, —CO.CH)
B. Aus o-Kresoxyfumarsäure (Spl. Bd. II, S. 424) und conc. Schwefelsäure (RUHEMANN, BAUSOR, *Soc.* **79**, 472). — Nadeln. Schmelzp.: 255—256°. — $Ag.C_{11}H_7O_4$. Nadeln.

3. 6,8-Dimethylbenzopyron(4)-Carbonsäure(2)

$C_{12}H_{10}O_4$ = (Formel: CH_3 und H_3C am Benzolring, —O—C.CO₂H, —CO.CH)
B. Aus a-m-Xylenoxyfumarsäure beim Lösen in conc. Schwefelsäure (RUHEMANN, WRAGG, *Soc.* **79**, 1189). — Farblose Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 278° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Verliert beim Erhitzen CO_2 unter Bildung von 6,8-Dimethylbenzopyron(4) (S. 558).

4. Säuren $C_{14}H_{14}O_4$.

1) ***5-Methyl-8-Isopropylbenzopyron(4)-Carbonsäure(2)*** (s. Formel I). *B.* Aus Thymoxyfumarsäure beim Stehen in conc. Schwefelsäure (RUHEMANN, *Soc.* **79**, 920). — Platten (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 245° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Formel I. (C_3H_7 oben, CH_3 unten am Benzolring, —O—C.CO₂H, —CO.CH)

Formel II. (CH_3 oben, C_3H_7 unten am Benzolring, —O—C.CO₂H, —CO.CH)

2) ***5-Isopropyl-8-Methylbenzopyron(4)-Carbonsäure(2)*** (s. Formel II). *B.* Aus Carvacroxyfumarsäure beim Stehen in conc. Schwefelsäure (RUHEMANN, *Soc.* **79**, 921). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 237—238° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. Säuren mit mehr als vier Atomen Sauerstoff.

1. 7-Oxybenzopyron(4)-Carbonsäure(2), 3-Oxychromon-β-Carbonsäure $C_{10}H_6O_5$ =

(Formel: HO· am Benzolring, —O—C.CO₂H, —CO.CH)

(*bez. Bezifferung der von „Chromon" abgeleiteten Namen s. S. 556*).

Methyläthersäure $C_{11}H_8O_5 = CH_3O.C_9H_4O_2.CO_2H$. *B.* Durch Kochen einer alkoholischen Lösung des 4-Methoxy-2-oxybenzoyl-Brenztraubensäureesters mit conc. Salzsäure (v. KOSTANECKI, DE RUYTER DE WILDT, *B.* **35**, 865). — Nädelchen (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 261° (unter Entwickelung von CO_2).

Aethyläthersäure $C_{12}H_{10}O_5 = C_2H_5.O.C_9H_4O_2.CO_2H$. *B.* Durch Kochen einer alkoholischen Lösung des 4-Aethoxy-2-oxybenzoylbrenztraubensäureäthylesters mit conc. Salzsäure (v. K., PAUL, TAMBOR, *B.* **34**, 2478). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 234° (unter CO_2-Entwickelung). — $Na.C_{12}H_9O_5$. Nadeln aus Wasser.

2. 5,7-Dioxybenzopyron(4)-Carbonsäure(2), 1,3-Dioxychromon-β-Carbonsäure $C_{10}H_6O_6$ =

HO·⟨benzene ring⟩—O—C.CO_2H ‖ —CO.CH ; OH

Dimethyläthersäure $C_{12}H_{10}O_6 = (CH_3.O)_2C_9H_3O_2.CO_2H$. *B.* Durch Kochen einer alkoholischen Lösung des 4,6-Dimethoxy-2-oxybenzoylbrenztraubensäureäthylesters mit conc. Salzsäure (v. KOSTANECKI, DE RUYTER DE WILDT, *B.* **35**, 863). — Prismatische Nadeln mit $1H_2O$ (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 244,5° unter Entwickelung von CO_2.

3. 7-Oxybenzopyron(4)-Essigsäure(3) $C_{11}H_8O_5$ = Formel I.

Methyläthersäure, Anhydrobrasilsäure $C_{12}H_{10}O_5$ = Formel II. *B.* Aus Brasilsäure (s. u.) durch Erhitzen mit H_2SO_4 (W. H. PERKIN jun., *Soc.* **81**, 230). — Krystallinisches Pulver. Schmelzpunkt: 197°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, Chloroform und Aether. Im Reagensrohre erhitzt, zersetzt sich die Säure und giebt ein braunes, nach Cumarin riechendes und beim Abkühlen erstarrendes Destillat. Bei Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte entsteht p-Methoxysalicylsäure (Spl. Bd. II, S. 1026, Z. 13 v. u.). Bei Behandlung mit Barytwasser zersetzt sich Anhydrobrasilsäure in Ameisensäure und 2-Oxy-4-Methoxybenzoylpropionsäure $C_{12}H_{10}O_5 + 2H_2O = H.CO_2H + C_{11}H_{12}O_5$.

Formel I.: HO·⟨benzene ring⟩—O—CH ‖ —CO.C.CH_2.CO_2H

Formel II.: CH_3.O·⟨benzene ring⟩—O—CH ‖ —CO.C.CH_2.CO_2H

Oxim der Anhydrobrasilsäure $C_{12}H_{11}O_5N$. *B.* Aus der Säure und Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart von Soda (P., *Soc.* **81**, 231). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: ca. 175—180° (unter Zersetzung).

4. 3,4,7-Trioxy-2,3-Dihydrobenzopyranessigsäure(3) $C_{11}H_{12}O_6$ = Formel III.

Lacton der Methyläthersäure s. *unten* Lacton der Dihydrobrasilsäure.

Formel III.: HO·⟨benzene ring⟩—O——CH_2 | —CH(OH).C(OH).CH_2.CO_2H

Formel IV.: HO·⟨benzene ring⟩—O—CH_2 | —CO.C(OH).CH_2.CO_2H

5. 3,7-Dioxy-2,3-Dihydrobenzopyron(4)-Essigsäure(3) $C_{11}H_{10}O_6$ = Formel IV (s. o.).

7-Methyläthersäure, Brasilsäure $C_{12}H_{12}O_6 = CH_3.O.C_9H_5O_2(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des Brasilin-Trimethyläthers (S. 478) mit $KMnO_4$; aus der hierbei erhaltenen Lösung wird sie nach Ansäuern mit HCl gemeinsam mit Brasilinsäure (S. 482) mittels Chloroform extrahirt und von letzterer Säure durch Wasser getrennt, in welchem sie leichter löslich ist (GILBODY, W. H. PERKIN jun., YATES, *Soc.* **79**, 1410). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 129—130°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Löst sich beim Kochen mit Acetanhydrid zu einer gelben Flüssigkeit, welche schnell braun und endlich in Folge von Zersetzung schwarz wird (P., *Soc.* **81**, 226). Bei Reduction mit Natriumamalgam entsteht das Lacton der Dihydrobrasilsäure (s. u). Durch Erhitzen mit H_2SO_4 entsteht Anhydrobrasilsäure (s. o.). — $Na.C_{12}H_{11}O_6$. Platten. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{12}H_{11}O_6)_2.2H_2O$. Entsteht beim Versetzen einer neutralen Lösung des NH_4-Salzes mit $BaCl_2$. Nadeln aus heissem Wasser. — $Ba.C_{12}H_{10}O_6.H_2O$. Entsteht beim Mischen einer heissen Lösung von Brasilsäure mit überschüssigem Barytwasser. Weisse, körnige Fällung. — $Ag.C_{12}H_{11}O_6$. Weisse Fällung. Sehr wenig löslich.

Lacton der Dihydrobrasilsäure $C_{12}H_{12}O_5$ =

CH_3.O·⟨benzene ring, O⟩ CH_2 | C(OH).CH_2 ; CH—O——CO

B. Bei Reduction der Brasilsäure durch Natriumamalgam (P., *Soc.* **81**, 229). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 142° bis 144°. Ziemlich löslich in Chloroform und Benzol, leicht

in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Beim Erhitzen im Rohre zersetzt es sich zum grossen Theil unter Bildung eines nach Cumarin riechenden öligen Destillates.

Semicarbazon der Brasilsäure $C_{13}H_{15}O_6N_3$. *B.* Aus der Säure und Semicarbazidchlorhydrat (PERKIN, *Soc.* **81**, 228). — Krystalle. Zersetzt sich bei 125—126°. Wird bei 150—160° wieder fest und zersetzt sich abermals bei höherem Erhitzen zu einer schwarzen Masse.

Oxim der Brasilsäure $C_{12}H_{13}O_6N$. *B.* Aus der Säure und Hydroxylaminchlorhydrat (P., *Soc.* **81**, 228). — Oel, welches nicht krystallisirte. Leicht löslich in heissem Wasser.

D. Ketoderivate der zweikernigen Pyranverbindungen und deren Hydroxylderivate.

I. Monoketoverbindungen.

1. Benzopyron(4) $C_9H_6O_2$ = Formel I. Bezeichnung als „**Chromon**" und Bezifferung entsprechend dem Schema (s. Formel II) vgl.: BLOCH, v. KOSTANECKI, *B.* **33**, 472. *B.* Aus Benzopyroncarbonsäure(2) (S. 553) beim Erhitzen im Vacuum (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 1185). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 59°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol. — **Chloroplatinat** $(C_9H_6O_2)_2H_2PtCl_6$. Gelbliche Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt (R., *Soc.* **81**, 421).

Formel I: Benzolring (Stellen 5, 6, 7, 8) — O (1) — 2CH = 3CH — CO (4)

Formel II: Benzolring (Stellen 1, 2, 3, 4) — O — βCH = αCH — CO

7-Oxybenzopyron(4), 3-Oxychromon $C_9H_6O_3$ = HO·C_6H_3<O—CH=CH·CO>. *B.* Durch längeres Kochen des Aethyläthers (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) (v. KOSTANECKI, PAUL, TAMBOR, *B.* **34**, 2479). — Nadelbüschel aus Wasser. Schmelzp.: 218°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt violettblau.

Methyläther $C_{10}H_8O_3 = CH_3.O.C_9H_5O_2$. *B.* Durch Erhitzen der 3-Methoxychromon-β-Carbonsäure (S. 554) über den Schmelzpunkt (v. K., DE RUYTER DE WILDT, *B.* **35**, 865). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 110°.

Aethyläther $C_{11}H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_9H_5O_2$. *B.* Durch Schmelzen der 3-Aethoxychromon-β-Carbonsäure (S. 555) (v. K., P., T., *B.* **34**, 2478). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120—121°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt violettblau.

3,7-Dioxybenzopyron(4) $C_9H_6O_4$ = HO·C_6H_3<O—CH=C(OH)·CO> *siehe* Verbindung $C_9H_6O_4$ *aus Brasilin, Hptw. Bd. III, S. 655, Z. 4 v. u. und Spl. Bd. III, S. 483.*

5,7-Dioxybenzopyron(4), 1,3-Dioxychromon $C_9H_6O_4$ = Formel III. *B.* Durch Kochen des Dimethyläthers (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) (v. KOSTANECKI, DE RUYTER DE WILDT, *B.* **35**, 863). — Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 273°.

Formel III: OH·C_6H_2(OH)<O—CH=CH·CO>

Formel IV: CH_3.O·C_6H_2(OH)<O—CH=CH·CO>

7-Methyläther, 3-Methoxy-1-Oxychromon $C_{10}H_8O_4$ = Formel IV. *B.* Durch mehrstündiges Kochen einer methylalkoholischen Lösung des 1,3-Dioxychromons (s. o.) mit CH_3J und Kali (v. K., DE R. DE W., *B.* **35**, 864). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 117—118°.

Dimethyläther $C_{11}H_{10}O_4 = (CH_3.O)_2C_6H_2<$O—CH / CO.CH$>$. *B.* Durch Erhitzen der 1,3-Dimethoxychromon-β-Carbonsäure (S. 555) über den Schmelzpunkt (v. K., DE R. DE W., *B.* **35**, 863). — Nadeln mit $1H_2O$ aus Wasser. Schmilzt wasserfrei bei 131—132°.

5-Acetoxy-7-Methoxybenzopyron(4) $C_{12}H_{10}O_5 = (CH_3.O)(CH_3.CO.O)C_9H_4O_2$. *B.* Durch kurzes Kochen von 3-Methoxy-1-Oxychromon (s. o.) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (v. K., DE R. DE W., *B.* **35**, 864). — Nadeln (aus sehr verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 141°.

2. Verbindungen $C_{10}H_8O_2$.

1) ***2-Methylbenzopyron(4), β-Methylchromon*** $C_6H_4<^{O-C.CH_3}_{CO.\ddot{C}H}$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von o-Methoxybenzoylaceton (S. 208) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7), neben o-Oxyacetophenon (S. 103) (Bloch, v. Kostanecki, *B.* **33**, 1999). — Nadelbüschel aus Petroleumäther. Schmelzp.: 70—71°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt schwach violettblau.

2-Methyl-6-Oxybenzopyron(4), β-Methyl-2-Oxychromon $C_{10}H_8O_3$ = (Formel: Benzolring mit HO, —O—C.CH₃ ‖ —CO.CH). *B.* Durch längeres Kochen von 2,5-Diäthoxybenzoylaceton (S. 208) mit Jodwasserstoffsäure (Crivelli, v. Kostanecki, *B.* **33**, 2513). — Gelbliche Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 247°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grünlichblau.

Acetylderivat $C_{12}H_{10}O_4 = C_9H_4O_2(CH_3)(O.CO.CH_3)$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 99° (Cr., v. K., *B.* **33**, 2514).

2-Methyl-7-Oxybenzopyron(4), β-Methyl-3-Oxychromon $C_{10}H_8O_3$ = (Formel: Benzolring mit HO, —O—C.CH₃ ‖ —CO.CH). *B.* Durch Kochen seines Aethyläthers (s. u.), bezw. des 2,4-Diäthoxybenzoylacetons (S. 208) mit conc. Jodwasserstoffsäure (Bloch, v. K., *B.* **33**, 474). Aus 3-Oxy-α-Aceto-β-Methylchromon (S. 107) durch Kochen mit Soda (Tahara, *B.* **25**, 1302; vgl.: v. K., Rozycki, *B.* **34**, 107). — Krystallkrusten aus Alkohol (unter dem Mikroskop Prismen). Schmelzp.: 249—250°. Fast unlöslich in heissem Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Aether. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung nicht. Die farblose Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt blauviolett. Durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali erfolgt Spaltung in Resacetophenon (S. 106) und Essigsäure; daneben entsteht etwas β-Resorcylsäure (Spl. Bd. II, S. 1026).

Methyläther $C_{11}H_{10}O_3 = CH_3.O.C_6H_3<^{O-C.CH_3}_{CO.\ddot{C}H}$. *B.* Durch Methyliren des β-Methyl-3-Oxychromons (s. o.) (v. K., R., *B.* **34**, 109). Durch Kochen von 3-Methoxy-α-Aceto-β-Methylchromon (S. 106—107) mit Soda (Nagai, *B.* **25**, 1287). Durch Kochen von „Hydroxyacetylpäonol" (vgl. S. 107) mit verdünnter Salzsäure (N.). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 113°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt violettblau. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Aethyläther $C_{12}H_{12}O_3 = C_2H_5.O.C_{10}H_7O_2$. *B.* Durch 2—3-stdg. Kochen von 2,4-Diäthoxybenzoylaceton (S. 208) mit conc. Jodwasserstoffsäure, neben β-Methyl-3-Oxychromon (s. o.) (Bl., v. K., *B.* **33**, 473). Durch Kochen des β-Methyl-3-Oxychromons mit Kalihydrat und C_2H_5J in Alkohol (v. K., R., *B.* **34**, 108). — Spiesse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 123—124°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt violettblau. Beim Kochen mit Natriumäthylat entstehen Resacetophenonmonoäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135) und Essigsäure.

Acetylderivat $C_{12}H_{10}O_4 = CH_3.CO.O.C_7H_7O_2$. *B.* Durch kurzes Kochen des β-Methyl-3-Oxychromons (s. o.) mit Acetanhydrid + Natriumacetat (v. K., R., *B.* **34**, 108). — Dicke Kryställchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 94—95°.

2) ***6-Methylbenzopyron(4), p-Tolupyron:*** (Formel: Benzolring mit H₃C, —O—CH ‖ —CO.CH). *B.* Aus p-Tolupyroncarbonsäure (S. 554) durch Erhitzen (Ruhemann, Bausor, *Soc.* **79**, 474). — Nadeln. Schmelzp.: 88—89°. Leicht löslich in Alkohol und Ligroïn. Die Lösung in H_2SO_4 zeigt blaue Fluorescenz. — Chloroplatinat $(C_{10}H_8O_2)_2H_2PtCl_6$. Nadeln (R., *Soc.* **81**, 421).

3) ***7- (oder 5?)-Methylbenzopyron(4), m-Tolupyron*** $CH_3.C_6H_3<^{CO.CH}_{O-\ddot{C}H}$. *B.* Aus m-Tolupyroncarbonsäure (S. 554) durch Erhitzen (Ruhemann, Bausor, *Soc.* **79**, 473). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 72—73°. Zeigt, in H_2SO_4 gelöst, blaue Fluorescenz.

4) ***8-Methylbenzopyron(4), o-Tolupyron:*** (Formel: Benzolring mit CH₃, —O—CH ‖ —CO.CH). *B.* Aus o-Tolupyroncarbonsäure (S. 554) durch Erhitzen (Ruhemann, Bausor, *Soc.* **79**, 473). — Nadeln. Schmelzp.: 84—85°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser. Geruch aromatisch. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt blau. — Chloroplatinat $(C_{10}H_8O_2)_2H_2PtCl_6$. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt (R., *Soc.* **81**, 421).

3. Verbindungen $C_{11}H_{10}O_2$.

1) *2-Aethylbenzopyron(4), β-Aethylchromon* $C_6H_4<\begin{matrix}O-C.C_2H_5\\ CO.CH\end{matrix}$. **2-Aethyl-6-Oxybenzopyron(4), β-Aethyl-2-Oxychromon** $C_{11}H_{10}O_3$ = (Formelbild: HO-C_6H_3<O—C.C₂H₅ ‖ CO.CH). *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 2,5-Diäthoxy-ω-Propionylacetophenon (S. 209) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (v. Kostanecki, Tambor, *B.* **34**, 1694). — Spiesse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 165°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grünlichblau.

Methyläther $C_{12}H_{12}O_3$ = $CH_3.O.C_9H_4O_2.C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Oxy-β-Aethylchromon (s. o.) mit CH_3J und Kali in Methylalkohol (v. K., T., *B.* **34**, 1695). — Rhombische Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 87—88°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grünlichblau.

Aethyläther $C_{13}H_{14}O_3$ = $C_2H_5O.C_9H_4O_2.C_2H_5$. Säulen aus Ligroïn. Schmelzp.: 65° bis 66° (v. K., T., *B.* **34**, 1695). Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grünlichblau. Wird von Natriumalkoholat in Chinacetophenon-5-Aethyläther (S. 108) und Propionsäure (Spl. Bd. I, S. 150) gespalten.

Acetylderivat $C_{13}H_{12}O_4$ = $CH_3.CO.O.C_9H_4O_2.C_2H_5$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 92—93° (v. K., T., *B.* **34**, 1694).

2-Aethyl-7-Oxybenzopyron(4), β-Aethyl-3-Oxychromon $C_{11}H_{10}O_3$ = (Formelbild: HO-C_6H_3<O—C.C₂H₅ ‖ CO.CH). *B.* Durch längeres Kochen des Aethyläthers (s. u.) mit conc. Jodwasserstoffsäure (v. K., T., *B.* **34**, 1697). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 186°.

Aethyläther $C_{13}H_{14}O_3$ = $C_2H_5.O.C_{11}H_9O_2$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 2,4-Diäthoxy-ω-Propionylacetophenon (S. 209) mit starker Jodwasserstoffsäure, neben β-Aethyl-3-Oxychromon (s. o.) und einem rothen Farbstoffe (v. K., T., *B.* **34**, 1696). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 83—84°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt violettstichig bläulich. Wird von siedender Natriumäthylatlösung in Resacetophenonmonoäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135) und Propionsäure (Spl. Bd. I, S. 150) gespalten.

Acetylderivat $C_{13}H_{12}O_4$ = $CH_3.CO.O.C_9H_4O_2.C_2H_5$. Säulen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 67—68° (v. K., T., *B.* **34**, 1697).

2) ***2,3-Dimethylbenzopyron(4)*** $C_6H_4<\begin{matrix}O-C.CH_3\\ CO.C.CH_3\end{matrix}$. **2,3-Dimethyl-7-Oxybenzopyron(4), α,β-Dimethyl-3-Oxychromon** $C_{11}H_{10}O_3$ = $(CH_3)_2C_9H_3O_2(OH)$. *B.* Durch Kochen des Aethyläthers (s. u.) mit conc. Jodwasserstoffsäure (v. Kostanecki, Lloyd, *B.* **34**, 2948). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 262°. In conc. Schwefelsäure mit violettblauer, in Natronlauge mit bläulicher Fluorescenz löslich.

Methyläther (Dehydroacetylisomethylpäonol $C_{12}H_{12}O_3$ = $(CH_3)_2C_9H_3O_2(O.CH_3)$. *B.* Durch Erwärmen einer methylalkoholischen Lösung des α,β-Dimethyl-3-Oxychromons (s. o.) mit CH_3J und Kali (v. K., L., *B.* **34**, 2948). Durch 3-stdg. Kochen des Propionylresorcin-4-Methyläthers (Hptw. Bd. III, S. 142, Z. 2 v. u.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (K., L.). Aus dem Kaliumsalz des 2-Oxy-4-Methoxybenzoylacetons (Hydroxyacetylpäonol; vgl. S. 107) durch CH_3J (Nagai, *B.* **25**, 1288; vgl. v. K., L., *B.* **34**, 2944). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 126—127°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. In conc. Schwefelsäure mit violettblauer Fluorescenz löslich. Giebt mit Salzsäure ein krystallisirtes, doch leicht zersetzliches Additionsproduct. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Essigsäure und Propionylresorcin-4-Methyläther.

Aethyläther $C_{13}H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2C_9H_3O_2(O.C_2H_5)$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 10 g Propionylresorcin-4-Aethyläther (S. 114) mit 20 g Essigsäureanhydrid und 10 g Natriumacetat (v. K., L., *B.* **34**, 2947). Durch 1-stdg. Kochen von a-Methyl-2,4-Diäthoxybenzoylaceton (S. 210) mit Jodwasserstoffsäure (v. K., L.). — Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 124°. In conc. Schwefelsäure mit violettblauer Fluorescenz löslich.

Acetylderivat $C_{13}H_{12}O_4$ = $(CH_3)_2C_9H_3O_2(O.CO.CH_3)$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 116° (v. K., L., *B.* **34**, 2948).

3) ***6,8-Dimethylbenzopyron(4):*** (Formelbild: H_3C-, CH_3-C_6H_2<O—CH ‖ CO.CH). *B.* Aus 6,8-Dimethylbenzopyron(4)-Carbonsäure(2) (S. 554) durch Erhitzen (Ruhemann, Wragg, *Soc.* **79**, 1189). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 80—81°. Löslich in conc. Schwefelsäure mit bläulicher Fluorescenz. — Chloroplatinat $(C_{11}H_{10}O_2)_2H_2.PtCl_6$. Nadeln (R., *Soc.* **81**, 421).

4. 2-Propylbenzopyron(4) $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_4<^{O-C.C_3H_7}_{CO.CH}$.

2-Propyl-7-Oxybenzopyron(4), β-Propyl-3-Oxychromon $C_{12}H_{12}O_3 = HO.C_9H_4O_2.C_3H_7$. *B.* Durch 2—3-stdg. Kochen von o,p-Diäthoxy-ω-Butyrylacetophenon (vgl. S. 210) mit conc. Jodwasserstoffsäure, neben einem rothen Farbstoff (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **34**, 1698). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). Schmelzp.: 148°. Die Lösung in Natronlauge fluorescirt blauviolett, in conc. Schwefelsäure bläulich.

Acetylderivat $C_{14}H_{14}O_4 = CH_3.CO.O.C_9H_4O_2.C_3H_7$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 64—65° (v. K., T., *B.* **34**, 1698).

5. 5-Isopropyl-8-Methylbenzopyron(4) $C_{13}H_{14}O_2$ = [Formel: CH_3; —O—CH; —CO.CH; C_3H_7]
B. Aus seiner 2-Carbonsäure (S. 554) durch Erhitzen (RUHEMANN, *Soc.* **79**, 921). — Farblose Prismen von angenehmem Geruch. Schmelzpunkt: 59—60°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Die Lösung in conc. Schwefelsäure zeigt grünliche Fluorescenz.

6. 2-Phenyl-2,3-Dihydrobenzopyron(4) $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4<^{O-CH.C_6H_5}_{CO.CH_2}$ wird von v. KOSTANECKI, LEVI, TAMBOR (*B.* **32**, 326) als **Flavanon** bezeichnet und entsprechend dem Schema in Formel I beziffert (vgl. S. 560 Flavon).

Formel I. [—O—CH—; —CO.CH₂; Bezifferung 1–4, 1′–6′]

Formel II. [$C_2H_5.O$; —O—CH.C₆H₅; —CO.CH₂]

2-Aethoxyflavanon $C_{17}H_{16}O_3$ = Formel II. *B.* Aus Chinacetophenonmonoäthyläther (S. 108) und Benzaldehyd in alkoholischer Natronlauge (v. KOSTANECKI, LEVI, TAMBOR, *B.* **32**, 330). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 103°. Die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt blau.

Oxim $C_{17}H_{17}O_3N = C_2H_5.O.C_6H_3<^{O—CH(C_6H_5)}_{C(:N.OH).CH_2}>$. *B.* Durch kurzes Kochen des Flavanons mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in Alkohol (v. K., *B.* **33**, 1483). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 185—186°.

2-Aethoxybromflavanon $C_{17}H_{15}O_3Br = (C_2H_5.O)C_6H_3<^{O}_{CO}>C_2H_2Br.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf 2-Aethoxyflavanon in CS_2 (v. K., L., T., *B.* **32**, 330). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. Wird von alkoholischer Kalilauge in 2-Aethoxyflavon (S. 561) übergeführt.

2,2′-Diäthoxyflavanon $C_{19}H_{20}O_4$ = [Formel: $C_2H_5.O$; —O—CH—C₆H₄; —CO.CH₂; O.C₂H₅]
B. Aus Chinacetophenonmonoäthyläther (S. 108) und Salicylaldehyd-Aethyläther (Hptw. Bd. III, S. 67) in alkoholischer Natronlauge (v. KOSTANECKI, SEIFART, *B.* **33**, 2509). — Spiesse aus Alkohol. Schmelzp.: 100° bis 101°. Die alkoholische Lösung fluorescirt bläulich. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle dunkel und giebt eine orangefarbene Lösung. Lösung in alkoholischem Kali gelblichroth.

2,2′-Diäthoxybromflavanon $C_{19}H_{19}O_4Br = C_2H_5.O.C_6H_3<^{O}_{CO}>C_2H_2Br.C_6H_4.O.C_2H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 101—102° (v. K., S., *B.* **33**, 2510).

2,3′-Diäthoxyflavanon $C_{19}H_{20}O_4$ = [Formel: $C_2H_5.O$; —O—CH—C₆H₄; —CO.CH₂; O.C₂H₅]
B. Aus m-Aethoxybenzaldehyd (S. 58) und Chinacetophenonmonoäthyläther (S. 108) mittels Natriumäthylats (BLUMSTEIN, v. K., *B.* **33**, 1478). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 96—97°. Die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt bläulich.

2,3′-Diäthoxybromflavanon $C_{19}H_{19}O_4Br = C_2H_5.O.C_6H_3<^{O}_{CO}>C_2H_2Br.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus 2,3′-Diäthoxyflavanon (s. o.) und Brom in CS_2 (BL., v. K. *B.* **33**, 1479). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 112—113°.

2-Aethoxy-4′-Methoxyflavanon $C_{18}H_{18}O_4 = C_2H_5.O.C_6H_3<^{O-CH.C_6H_4.O.CH_3}_{CO.CH_2}$ *B.* Aus Chinacetophenonmonoäthyläther und Anisaldehyd in alkoholisch-alkalischer

Lösung (v. K., ODERFELD, *B.* 32, 1927). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 131—132°. Die alkoholische Lösung fluorescirt bläulich. Lösung in conc. Schwefelsäure gelblichroth, in alkoholischer Kalilauge roth.

Oxim $C_{18}H_{19}O_4N = C_2H_5.O.C_6H_3<\begin{matrix}O.CH(C_6H_4.O.CH_3)\\C(:N.OH)\text{——}CH_2\end{matrix}>$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 190—191°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol (v. K., *B.* 33, 1484).

Acetylverbindung des Oxims $C_{20}H_{21}O_5N = C_2H_5.O.C_6H_3<\begin{matrix}O\text{——}CH(C_6H_4.O.CH_3)\\C(:N.O.CO.CH_3).CH_2\end{matrix}>$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 168° (v. K., *B.* 33, 1484).

2-Aethoxy-4'-Methoxybromflavanon $C_{18}H_{17}O_4Br = C_2H_5.O.C_6H_3<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C_2H_2Br.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavanon (s. o.) und Brom in CS_2 (v. K., O., *B.* 32, 1927). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 140—141°.

2,4'-Diäthoxy-3'-Methoxyflavanon $C_{20}H_{22}O_5 =$ $(C_2H_5.O)C_6H_3<\begin{matrix}O-CH.C_6H_3(O.CH_3)(O.C_2H_5)\\CO.CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus Chinacetophenonmonoäthyläther und Aethylvanillin in alkoholischer Natronlauge (v. KOSTANECKI, SCHMIDT, *B.* 33, 327). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 127—128°. Die alkoholische Lösung fluorescirt grünlich. Lösung in conc. Schwefelsäure roth, in alkoholischer Kalilauge orangeroth.

2,4'-Diäthoxy-3'-Methoxybromflavanon $C_{20}H_{21}O_5Br = C_2H_5.O.C_6H_3<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C_2H_2Br.C_6H_3(O.CH_3)(O.C_2H_5)$. *B.* Aus 2,4'-Diäthoxy-3-Methoxyflavanon (s. o.) und Brom in CS_2 (v. K., SCH., *B.* 33, 327). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 133° (unter Gasentwickelung).

2-Aethoxy-3',4'-Methylendioxyflavanon $C_{18}H_{16}O_5 = (C_2H_5.O)C_9H_6O_2.C_6H_3:O_2:CH_2$. *B.* Aus Chinacetophenonmonoäthyläther und Piperonal in alkoholischer Natronlauge (v. K., SCH., *B.* 33, 328). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 144°. Lösung in conc. Schwefelsäure fuchsinroth, in alkoholischer Kalilauge roth.

7. 3-Phenylbenzopyron(4) $C_{15}H_{10}O_2$ wird von v. KOSTANECKI, TAMBOR (*B.* 28, 2302 Anm.) als **Flavon** bezeichnet und entsprechend dem Schema:

(Schema: Benzolring mit Ziffern 1–4, —O—$_\beta$C— Phenyl (1'–6'), —CO—$^\alpha$CH)

beziffert. Synthesen in der Flavon- und Chromon-Gruppe (zusammenfassender Vortrag): v. K., *Bl.* [3] 29/30, Sonderheft, I bis XXXVII. — *B.* Durch Einwirkung von Alkali auf in Alkohol gelöstes 2'-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid (v. K., FEUERSTEIN, *B.* 31, 1758). Durch Kochen des o-Aethoxybenzoylacetophenons (S. 226) mit conc. Jodwasserstoffsäure (v. K., T., *B.* 33, 333). — WeisseNadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 97°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Beim Eindampfen mit 30%iger Kalilauge bilden sich o-Oxyacetophenon, Benzoësäure, Acetophenon und Salicylsäure. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge enstehen o-Oxyacetophenon und Benzoësäure, neben Spuren von Salicylsäure. Die farblose Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt schön violettblau (F., v. K., *B.* 31, 2953 Anm.).

2-Bromflavon $C_{15}H_9O_2Br =$ (Br·C_6H_3 mit —O—C.C_6H_5 ‖ —CO.CH)

B. Durch Lösen von 5'-Brom-2'-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid in der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge (v. KOSTANECKI, LUDWIG, *B.* 31, 2952). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 189° bis 190°. Die farblose Lösung in englischer Schwefelsäure fluorescirt nicht. Wird von siedender Natriumalkoholatlösung in 5-Brom-2-Oxyacetophenon und Benzoësäure gespalten.

Hydroxylirte Flavone. Ueber die Färbeeigenschaften hydroxylirter Flavone vgl.: PERKIN, WILKINSON, *Soc.* 81, 589.

Monooxyflavone. **2-Oxyflavon** $C_{15}H_{10}O_3 =$ (HO·C_6H_3 mit —O—C.C_6H_5 ‖ —CO.CH)

B. Durch mehrstündiges Kochen von 2-Aethoxyflavon (S. 561) mit Jodwasserstoffsäure (v. KOSTANECKI, LEVY, TAMBOR, *B.* 32, 331). Durch Kochen von 2,5-Diäthoxy-ω-Benzoylacetophenon mit Jodwasserstoffsäure (CRIVELLI, v. K., *B.* 33, 2514). — Schwach gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkoho)l. Schmelzp.: 231—232°. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle gelb und liefert eine fast farblose, schwach grünlich fluorescirende Lösung.

2-Aethoxyflavon $C_{17}H_{14}O_3 = (C_2H_5.O)C_6H_3<{}^{O-C.C_6H_5}_{CO.\ddot{C}H}$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf 2-Aethoxybromflavanon (*S.* 559) (v. K., L., T., *B.* **32**, 330). — Nadeln aus verdünntem Alkohol oder Ligroïn; Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 146—147°. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle gelb und giebt eine gelbliche, grünlich fluorescirende Lösung. Durch Kochen mit Natriumäthylat entstehen Chinacetophenonmonoäthyläther (S. 108) und Benzoësäure.

2-Acetoxyflavon $C_{17}H_{12}O_4 = CH_3.CO.O.C_6H_3<{}^{O-C.C_6H_5}_{CO.\ddot{C}H}$. Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 157—158° (v. K., L., T., *B.* **32**, 332).

3-Oxyflavon $C_{15}H_{10}O_3$ = HO·C_6H_3<(—O—C.C_6H_5 ‖ —CO.CH)

B. Durch mehrstündiges Kochen des pulverisirten 3-Aethoxyflavons (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (Emilewicz, v. Kostanecki, *B.* **31**, 703). — Nadeln. Schmelzp.: 240°. Löslich in verdünnter Natronlauge mit schwach gelber Farbe ohne Fluorescenz, in conc. Schwefelsäure fast farblos mit bläulicher Fluorescenz.

3-Methoxyflavon $C_{16}H_{12}O_3 = C_{15}H_9O_2(O.CH_3)$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf 4′-Methoxy-2′-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid (S. 168) (E., v. K., *B.* **32**, 312). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 110—111°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt blau.

3-Aethoxyflavon $C_{17}H_{14}O_3 = C_{15}H_9O_2(O.C_2H_5)$. *B.* Aus dem 4′-Aethoxy-2′-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid (S. 168) durch Einwirkung von alkoholischem Kali (E., v. K., *B.* **31**, 699). Durch 2-stdg. Kochen von 2,4-Diäthoxybenzoylacetophenon (S. 226) mit Jodwasserstoffsäure (v. K., Rozycki, *B.* **34**, 3726). — Nadeln. Schmelzp.: 138—139°. Mit conc. Schwefelsäure färben sie sich gelb, während die Lösung blau fluorescirt. Bei der Kalischmelze entstehen Resacetophenonmonoäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135) und Benzoësäure, sowie Resorcinmonoäthyläther (Spl. Bd. II, S. 565), CO_2 und Acetophenon (S. 90). Durch Kochen mit Natriumalkoholat erfolgt quantitativer Zerfall in Benzoësäure und Resacetophenonmonoäthyläther.

3-Acetoxyflavon $C_{17}H_{12}O_4 = C_{15}H_9O_2(O.CO.CH_3)$. Nadeln. Schmelzp.: 129—130° (E., v. K., *B.* **31**, 704).

3′-Oxyflavon $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4<{}^{O-C-C_6H_4(OH)}_{CO.\ddot{C}H}$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen des 2-Methoxy-3′-Aethoxy-Benzoylacetophenons (S. 227) mit starker Jodwasserstoffsäure (v. Kostanecki, Tambor, *B.* **34**, 1692). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 208°. — **Natriumsalz.** Hellgelbe Nadeln. Unlöslich in starker Natronlauge.

3′-Aethoxyflavon $C_{17}H_{14}O_3 = C_{15}H_9O_3(C_2H_5)$. *B.* Durch Eintragen von 2-Methoxy-3′-Aethoxy-Benzoylacetophenon (S. 227) in warme Jodwasserstoffsäure (v. K., T., *B.* **34**, 1692). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 118°. Lösung in conc. Schwefelsäure grünlichgelb.

3′-Acetoxyflavon $C_{17}H_{12}O_4 = C_{15}H_9O_3(CO.CH_3)$. Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 97° (v. K., T., *B.* **34**, 1693).

4′-Oxyflavon $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4<{}^{O-C-C_6H_4\cdot OH}_{CO.\ddot{C}H}$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 2,4′-Diäthoxy-Benzoylacetophenon (S. 227) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) (Grossmann, v. Kostanecki, *B.* **33**, 2516). — Nadeln (aus Pyridin und Alkohol). Schmelzpunkt: 268°. Sehr wenig löslich. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt schwach grünlichblau, später intensiv violettstichigblau.

4′-Aethoxyflavon $C_{17}H_{14}O_3 = C_{15}H_9O_3(C_2H_5)$. *B.* Durch Erwärmen von 2,4′-Diäthoxy-Benzoylacetophenon (S. 227) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (Gr., v. K., *B.* **33**, 2516). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 139—140°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist anfangs gelblich und fluorescirt grünlichblau; später wird sie farblos und fluorescirt dann intensiv violettblau.

4′-Acetoxyflavon $C_{17}H_{12}O_4 = C_{15}H_9O_3(CO.CH_3)$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 137° (Gr., v. K., *B.* **33**, 2516).

Dioxyflavone. **1,3-Dioxyflavon** $C_{15}H_{10}O_4$ = Formel I (S. 562), *s.* **Chrysin,** *Hptw. Bd. III, S. 627—628 und Spl. Bd. III, S. 463.*

3,4-Dioxyflavon $C_{15}H_{10}O_4$ = Formel II (S. 562), *s.* **β-Phenyldaphnetin,** *Hptw. Bd. III, S. 248.*

Formel I — Formel II — Formel III

Formel I: HO·C_6H_2(OH)<O—C.C_6H_5 / CO.CH

Formel II: HO·C_6H_2(OH)<O—C.C_6H_5 / CO.CH

Formel III: HO·C_6H_3<O—C—C_6H_4(OH) / CO.CH

2,2′-Dioxyflavon $C_{15}H_{10}O_4$ = Formel III. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 2,2′-Diäthoxyflavon (s. u.) mit conc. Jodwasserstoffsäure (v. Kostanecki, Seifart, *B.* **33**, 2512). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 304—305°. Die gelbliche Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grün.

2,2′-Diäthoxyflavon $C_{19}H_{18}O_4$ = $C_{15}H_8O_2(O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Kali auf 2,2′-Diäthoxybromflavanon (S. 559) in Alkohol (v. K., S., *B.* **33**, 2510). — Nadeln (aus Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 106°. Die gelbliche Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grünlich. Wird von Natriumalkoholat in Chinacetophenonmonoäthyläther (S. 108) und Aethyläthersalicylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1494), neben geringen Mengen Aethyläther-Hydrochinoncarbonsäure (Spl. Bd. II, S. 1027), gespalten.

2,2′-Diacetoxyflavon $C_{19}H_{14}O_6$ = $C_{15}H_8O_2(O.CO.CH_3)_2$. Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 148—149° (v. K., S., *B.* **33**, 2512).

2,3′-Dioxyflavon $C_{15}H_{10}O_4$ = HO.C_6H_3<O—C.C_6H_4.OH / CO.CH. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 2,3′-Diäthoxyflavon (s. u.) mit conc. Jodwasserstoffsäure (Blumstein, v. Kostanecki, *B.* **33**, 1480). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 300°. Die gelbliche Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grünlich.

2,3′-Diäthoxyflavon $C_{19}H_{18}O_4$ = $C_{15}H_8O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Zufügen von conc. Kalilauge zur alkoholischen Lösung des 2,3′-Diäthoxybromflavanons (S. 559) (Bl., v. K., *B.* **33**, 1479). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 135—136°. Die gelbliche Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grünlich. Wird durch Kochen mit Natriumäthylatlösung in Chinacetophenonmonoäthyläther (S. 108) und m-Aethoxybenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1517, Z. 12 v. o.) gespalten.

2,3′-Diacetoxyflavon $C_{19}H_{14}O_6$ = $C_{15}H_8O_4(CO.CH_3)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 169—170° (Bl., v. K., *B.* **33**, 1480).

2,4′-Dioxyflavon $C_{15}H_{10}O_4$ = HO.C_6H_3<O—C.C_6H_4.OH / CO.CH. *B.* Durch Kochen von 2-Aethoxy-4′-Methoxyflavon (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (v. Kostanecki, Oderfeld, *B.* **32**, 1929). — Nädelchen aus Alkohol, die bei 320° verkohlen, ohne zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Die gelbliche Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt schwach grünlich. Lösung in verdünnter Natronlauge gelblichgrün.

2,4′-Diäthoxyflavon $C_{19}H_{18}O_4$ = $C_{15}H_8O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Aethyliren von 2,4′-Dioxyflavon (s. o.) (v. K., O., *B.* **32**, 1929). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 143°. Die gelbliche Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grün.

2-Aethoxy-4′-Methoxyflavon $C_{18}H_{16}O_4$ = C_2H_5.O.C_6H_3<O—C.C_6H_4.O.CH_3 / CO.CH. *B.* Aus 2-Aethoxy-4′-Methoxybromflavanon (S. 560) durch alkoholische Kalilauge (v. K., O., *B.* **32**, 1928). — Gelbliche Nadeln mit 1 H_2O (aus verdünntem Alkohol), die bei 80° wasserfrei werden und bei 134—135° schmelzen. Die gelbliche Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grün. Bei der Spaltung mit Natriumalkoholat entstehen Chinacetophenonäthyläther (S. 108) und Anissäure (Spl. Bd. II, S. 906).

2,4′-Diacetoxyflavon $C_{19}H_{14}O_6$ = $C_{15}H_8O_4(CO.CH_3)_2$. Voluminöse (Nadeln aus Eisessig und Alkohol). Schmelzp.: 207° (v. K., O., *B.* **32**, 1929).

3,2′-Dioxyflavon $C_{15}H_{10}O_4$ = HO·C_6H_3<O—C.C_6H_4(OH) / CO.CH. *B.* Durch Kochen von 3,2′-Diäthoxyflavon (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (v. Kostanecki, v. Salis, *B.* **32**, 1033). — Mikroskopische Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 320°. Lösung in Natronlauge gelb. Verhält sich gegen conc. Schwefelsäure wie der Diäthyläther (s. u.).

3,2′-Diäthoxyflavon $C_{19}H_{18}O_4$ = $C_{15}H_8O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Dibromid des 2,4′-Diäthoxy-2′-Acetoxychalkons (S. 182) (v. K., v. S., *B.* **32**, 1031). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 125°. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle gelb und giebt dann eine gelbe, später farblose, stark hellblau

fluorescirende Lösung. Bei der Spaltung durch Natriumäthylat entstehen Resacetophenonmonoäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135) und Aethyläthersalicylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1494), neben kleinen Mengen Aethylätherresorcylsäure (Spl. Bd. II, S. 1026, Z. 9 v. u.) (v. K., SEIFART, *B.* **33**, 2511).

3,2'-Diacetoxyflavon $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8O_4(CO.CH_3)_2$. Spiesse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 105° (v. K., v. S., *B.* **32**, 1034).

3,3'-Dioxyflavon $C_{15}H_{10}O_4 = HO.C_6H_3{<}^{O-C.C_6H_4.OH}_{CO.\ddot{C}H}$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen des 3,3'-Diäthoxyflavons (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (v. HARPE, v. KOSTANECKI, *B.* **33**, 325). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die bei 100° unter Abgabe von 1 Mol. H_2O matt werden. Schmelzp.: 277—278°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Natronlauge mit gelblicher Farbe. Die farblose Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt blau.

3-Aethoxy-3'-Oxyflavon $C_{17}H_{14}O_4 = (C_2H_5O)C_6H_3{<}^{O-C.C_6H_4.OH}_{CO.\ddot{C}H}$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 3,3'-Diäthoxyflavon (s. u.) mit conc. Jodwasserstoffsäure, neben 3,3'-Dioxyflavon (s. o.) (v. H., v. K., *B.* **33**, 324). — Blättchen (aus Pyridin + Alkohol). Schmelzp.: 263—264°. Sehr wenig löslich in heissem Alkohol. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt zuerst blau, dann blaugrün.

3,3'-Diäthoxyflavon $C_{19}H_{18}O_4 = C_{15}H_8O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf 3,4'-Diäthoxy-2'-Acetoxy-Benzalacetophenondibromid (S. 168) (v. H., v. K., *B.* **33**, 323). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 153—154°. Die gelbliche Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt blaugrün, später hellgrün. Die Spaltung mit Natriumäthylat ergiebt Resacetophenonmonoäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135) und m-Aethoxybenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1517, Z. 12 v. o.).

3,3'-Diacetoxyflavon $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8O_4(CO.CH_3)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 152—153° (v. H., v. K., *B.* **33**, 325).

3-Aethoxy-3'-Acetoxyflavon $C_{19}H_{16}O_5 = (C_2H_5O)C_6H_3{<}^{O-C.C_6H_4(O.CO.CH_3)}_{CO.\ddot{C}H}$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 126—127° (v. H., v. K., *B.* **33**, 325).

3,4'-Dioxyflavon $C_{15}H_{10}O_4$ = [Formel: HO·C₆H₃ mit —O—C.C₆H₄.OH ‖ und —CO.CH]
B. Durch Kochen von 3-Aethoxy-4'-Methoxyflavon (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (v. KOSTANECKI, OSIUS, *B.* **32**, 325). — Schwach gelbliches Krystallpulver (aus viel Alkohol). Schmelzpunkt: 315°. Löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe und schwach grünlicher Fluorescenz. Conc. Schwefelsäure färbt die Verbindung gelb und giebt eine fast farblose, intensiv blau fluorescirende Lösung.

3-Aethoxy-4'-Methoxyflavon $C_{18}H_{16}O_4 = C_2H_5.O.C_6H_3{<}^{O-C.C_6H_4.O.CH_3}_{CO.\ddot{C}H}$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf 4-Methoxy-4'-Aethoxy-2'Acetoxy-Benzalacetophenondibromid (v. K., O., *B.* **32**, 323). — Täfelchen aus Benzol. Schmelzp.: 144° bis 145°. Die schwach gelbliche Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt intensiv blau. Bei der Spaltung mit Natriumäthylat entstehen Resacetophenonäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135) und Anissäure (Spl. Bd. II, S. 906).

3,4'-Diacetoxyflavon $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8O_4(CO.CH_3)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 182—183° (v. K., O., *B.* **32**, 325).

Trioxyflavone. **α,1,3-Trioxyflavon**, $C_{15}H_{10}O_5$ = Formel I, *und Derivate s.* **Galangin**, *Hptw. Bd. III, S. 632 u. Spl. Bd. III, S. 464—465.*

Formel I: HO·C₆H₂(OH) mit —O—C.C₆H₅ ‖ —CO.C.OH

Formel II: HO·C₆H₂(OH) mit —O—C—C₆H₄(OH) ‖ —CO.CH

1,3,2'-Trioxyflavon $C_{15}H_{10}O_5$ = Formel II. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 2,4,6-Trimethoxy-2'-Aethoxy-Benzoylacetophenon (S. 227) mit Jodwasserstoffsäure (v. KOSTANECKI, WEBEL, *B.* **34**, 1455). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 281°. Löslich in Alkohol, schwerer löslich in Eisessig. Lösung in Alkalien grünlichgelb. Conc. Schwefelsäure färbt die Kryställchen gelb und erzeugt eine grünlichgelbe, schwach grünlich fluorescirende Lösung.

1-Oxy-3,2'-Dimethoxyflavon $C_{17}H_{14}O_5 = (HO)(CH_3.O)C_9H_3O_2.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1,3,2'-Trioxyflavon (s. o.) mit CH_3J und alkoholischem Kali, neben

kleineren Mengen einer blassgelben, in Alkohol schwerer löslichen Verbindung (v. K., W., *B.* **34**, 1456). — Blassgelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 154—156°.

1-Oxy-3,2′-Diäthoxyflavon $C_{19}H_{18}O_5 = (HO)(C_2H_5.O)C_9H_3O_2.C_6H_4.O.C_2H_5$. Blassgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 108—110° (v. K., W., *B.* **34**, 1456).

1,3-Dimethoxy-2′-Aethoxyflavon $C_{19}H_{18}O_5 = (CH_3.O)_2C_9H_3O_2.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Durch vorsichtiges Kochen von 2,4,6-Trimethoxy-2′-Aethoxy-Benzoylacetophenon (S. 227) mit Jodwasserstoffsäure (v. K., W., *B.* **34**, 1457). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 164—165°.

1-Acetoxy-3,2′-Dimethoxyflavon $C_{19}H_{16}O_6 = (CH_3.CO.O)(CH_3.O)C_9H_3O_2.C_6H_4.O.CH_3$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96—97° (v. K., W., *B.* **34**, 1456).

1-Acetoxy-3,2′-Diäthoxyflavon $C_{21}H_{20}O_6 = (CH_3.CO.O)(C_2H_5.O)C_9H_3O_2.C_6H_4.O.C_2H_5$. Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120—122° (v. K., W., *B.* **34**, 1456).

1,3,2′-Triacetoxyflavon $C_{21}H_{16}O_8 = (CH_3.CO.O)_3C_9H_3O_2.C_6H_4.O.CO.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 178° (v. K., W., *B.* **34**, 1456).

1,3,3′-Trioxyflavon $C_{15}H_{10}O_5$ =

```
HO·⟨ ⟩—O—C——⟨   ⟩
         ||
       —CO.CH    OH
  HO
```

B. Durch längeres Kochen von 2,4,6-Trimethoxy-3′-Aethoxy-Benzoylacetophenon (S. 227) oder 1,3-Dimethoxy-3′-Aethoxyflavon (s. u.) mit conc. Jodwasserstoffsäure (v. Kostanecki, Steuermann, *B.* **34**, 111). — Mikroskopische Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 299°. Leicht löslich in Alkohol. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung roth; Lösung in Natronlauge hellgelb, in conc. Schwefelsäure grünlichgelb.

1,3-Dimethoxy-3′-Aethoxyflavon $C_{19}H_{18}O_5 = (CH_3.O)_2C_9H_3O_2.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von 2,4,6-Trimethoxy-3′-Aethoxybenzoylacetophenon (S. 227) in Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (v. K., St., *B.* **34**, 111). — Körnige Kryställchen oder Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 151—152°. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure gelb und giebt eine grünlichgelbe, schwach grün fluorescirende Lösung. Durch mehrstündiges Kochen mit conc. Jodwasserstoffsäure entsteht 1,3,3′-Trioxyflavon (s. o.).

1,3,3′-Triacetoxyflavon $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7O_2(O.CO.CH_3)_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 165—166° (v. K., St., *B.* **34**, 112).

1,3,4′-Trioxyflavon, Apigenin $C_{15}H_{10}O_5$ =

```
HO·⟨ ⟩—O—C——⟨   ⟩·OH
         ||
       —CO.CH
  OH
```

V. Findet sich in geringer Menge im Wau (Perkin, Horsfall, *Soc.* **77**, 1315). — *B.* Aus Apiin (S. 430 bis 431) durch Kochen mit Säuren (Lindenborn, Dissert. Würzburg 1867; Vongerichten, *B.* **9**, 1124; vgl. Conti, Testoni, *G.* **31** I, 74). Durch Spaltung von d-Glykoseapigenin (S. 431) mittels Emulsins oder 15%iger Schwefelsäure (Vong., *A.* **318**, 127, 135). Durch mehrstündiges Kochen des Trimethyläthers (S. 565) oder des 2,4,6,4′-Tetramethoxybenzoylacetophenons (S. 227) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (Czajkowski, v. Kostanecki, Tambor, *B.* **33**, 1902). — *Darstellung* aus Apiin: Cz., v. K., T., *B.* **33**, 1995. — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 347°. Leicht löslich in Natronlauge mit hellgelber Farbe. Die gelbliche Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt schwach grünlich, später bläulich. Giebt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ braunschwarze, mit $FeSO_4$ braunrothe Färbung. Beim Kochen mit 50%iger Kalilauge entstehen Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614) und p-Oxyacetophenon (S. 105) (A. G. Perkin, *Soc.* **71**, 805). Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht neben dem Mononitroderivat (S. 565) 3,5-Dinitro-4-Oxybenzoësäure (Schmelzp.: 235—236°) (A. G. P., *Soc.* **77**, 417).

4′-Methyläther $C_{16}H_{12}O_5 = (HO)_2C_9H_3O_2.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch Kochen von Apiinmethyläther (S. 431) mit verdünnter Salzsäure (Vong., *B.* **33**, 2908). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 256—257°. Leicht löslich in heissem Alkohol. Unlöslich in Aether. Färbt sich mit Soda intensiv gelb. Durch Kochen mit 30%iger Kalilauge entstehen Anissäure (Spl. Bd. II, S. 906), Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614) und p-Acetylanisol (?) (S. 105).

Ein **Apigenin-Monomethyläther** *ist vielleicht das* **Acacetin** (*s. S. 477*).

1,4′-Dimethyläther $C_{17}H_{14}O_5$ =

```
HO·⟨ ⟩—O—C.C6H4.O.CH3
         ||
       —CO.CH
 CH3.O
```

B. Durch Kochen des 1,4′-Dimethylätherapigenin-3-Glykosids (S. 431) mit Salzsäure (Vong., *B.* **33**, 2909). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 264°. Leicht löslich in Aetznatron und siedender Sodalösung. — Die Acetylverbindung schmilzt bei 204°.

3,4′-Dimethyläther $C_{17}H_{14}O_5 = (HO)(CH_3.O)C_9H_3O_2.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch 3—4-stdg. Kochen einer methylalkoholischen Lösung von

1 g 1,3,4'-Trioxyflavon (S. 564) mit 0,6 g KOH und 2 g CH_3J (Cz., v. K., T., *B.* **33**, 1993; vgl. A. G. PERKIN, *Soc.* **71**, 812). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 171—172° (P.); 170° bis 171° (Cz., v. K., T.). Schwer löslich in Alkohol. Die gelbliche Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grünlich. Beim Erwärmen mit alkoholischem Aetzkali auf 160° bis 170° entstehen Anisaldehyd (S. 59) und Anissäure (Spl. Bd. II, S. 906).

Trimethyläther $C_{18}H_{16}O_5 = (CH_3.O)_2C_9H_3O_2.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 2,4,6,4'-Tetramethoxy-Benzoylacetophenon (S. 227) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (Cz., v. K., T., *B.* **33**, 1991). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Benzol. Die gelbliche Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grünlich.

Tetramethylderivat des Apigenins $C_{19}H_{18}O_5 =$ *B.* Beim 3-stdg. Erhitzen von 6 g Apigenin (S. 564) mit 60 ccm 10%iger alkoholischer Kalilauge und 40 g CH_3J im Wasserbade (C., T., *G.* **31** I, 77). — Nadelförmige gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 185°. Giebt mit Salpetersäure (D: 1,20) Anissäure (Spl. Bd. II, S. 906).

```
          (CH3)2
            ..
  O:/  \—O—C—/    \·O.CH3
    |   |    ||  \____/
H3C·\  /—CO.CH
      ..
      OH
```

3,4'-Diäthyläther des Apigenins $C_{19}H_{18}O_5 = (HO)(C_2H_5O)C_9H_3O_2.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Durch 3—4-stdg. Kochen von 1,3,4'-Trioxyflavon (S. 564) mit C_2H_5J und Natriumäthylat in Alkohol (Cz., v. K., T., *B.* **33**, 1994; vgl. A. G. PERKIN, *Soc.* **71**, 814). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 161—162° (P.); 163—164° (Cz., v. K., T.). Schwer löslich in Alkohol. Giebt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Aethyläther-p-Oxybenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1526).

1-Acetoxy-3,4'-Dimethoxyflavon $C_{19}H_{16}O_6 = C_{15}H_7O_2(O.CO.CH_3)(O.CH_3)_2$. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 193—194° (Cz., v. K., T., *B.* **33**, 1994); 195—196° (P., *Soc.* **71**, 812).

1-Acetoxy-3,4'-Diäthoxyflavon $C_{21}H_{20}O_6 = C_{15}H_7O_2(O.CO.CH_3)(O.C_2H_5)_2$. Täfelchen aus Aceton. Schmelzp.: 148—149,5° (Cz., v. K., T., *B.* **33**, 1994, 1997).

Diacetylderivat des 1,3,4'-Trioxyflavons, Apigenindiacetat $C_{19}H_{14}O_7 = C_{15}H_8O_3(O.C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Apigenin (S. 564) und Acetanhydrid (C., TE., *G.* **31** I, 76). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 201°.

1,3-Diacetoxy-4'-Methoxyflavon $C_{20}H_{16}O_7 = (CH_3.CO.O)_2C_9H_3O_2.C_6H_4(O.CH_3)$. Nadeln. Schmelzp.: 198—200°. Leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Alkohol (VONG., *B.* **33**, 2908).

1,3,4'-Triacetoxyflavon $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7O_2(O.CO.CH_3)_3$. Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 181—182° (Cz., v. K., T., *B.* **33**, 1993); 186° (C., TE., *G.* **31** I, 75).

1,3,4'-Tribenzoyloxyflavon $C_{36}H_{22}O_8 = C_{15}H_7O_2(O.C_7H_5O)_3$. *B.* Aus Apigenin (S. 564) durch Benzoylchlorid + Alkali (P., *Soc.* **71**, 809). — Farblose Nadeln. Schmelzpunkt: 210—212°. Schwer löslich in Alkohol.

Apiin *und andere Glykoside des Apigenins s. Hptw. Bd. III, S. 571 u. Spl. Bd. III, S. 430—431.*

Dibromapigenin $C_{15}H_8O_5Br_2$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Apigenin (S. 564) in Essigsäure (P., *Soc.* **71**, 808). — Hellgelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 290°. Schwer löslich in kochendem Nitrobenzol. Mit blassgelber Farbe in verdünntem Alkali löslich.

Mononitroapigenin $C_{15}H_9O_7N$. *B.* Aus 3 g Apigenin (S. 564) und 12 g Salpetersäure (D: 1,42) in 60 ccm Wasser bei 100° (P., *Soc.* **77**, 417). — Orangegelbe Nadeln (aus Nitrobenzol + Eisessig). Schmelzp.: 302° (unter Zersetzung). In verdünntem Alkali mit Orangefarbe löslich.

Trinitroapigenin „A" $C_{15}H_7O_{11}N_3$. *B.* Aus 1 g Apigenin (S. 564) in 5 ccm Eisessig mit 4 ccm Salpetersäure (D: 1,42) unter Erhitzen (P., *Soc.* **77**, 418). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol + Alkohol). Schmelzp.: 296° (unter Zersetzung). Schwer löslich in den meisten Solventien.

Trinitroapigenin „B" $C_{15}H_7O_{11}N_3$. *B.* Durch Nitriren von Apigenin (S. 564) mittels Salpetersäure (D: 1,52) (P., *Soc.* **77**, 419). — Orangefarbene Blättchen. Sintert bei 240°, schmilzt bei 245—246° unter Zersetzung. Schwer löslich. Die Alkalisalze sind schwer löslich.

Tetranitroapigenin $C_{15}H_6O_{13}N_4$. *Wahrscheinlich identisch mit dem aus Vitexin erhaltenen Tetranitroproduct (s. S. 493).* *B.* Aus 1 g Apigenin (S. 564) und einem Gemisch von 12 ccm Salpetersäure (D: 1,54) und 12 ccm conc. Schwefelsäure (P., *Soc.* **77**, 419). — Fast farblose Nadeln (aus Nitrobenzol + Alkohol). Schmelzp.: 243—244° (unter Zersetzung).

2,3',4'-Trioxyflavon $C_{15}H_{10}O_5$ = *B.* Durch Kochen des 2,4'-Diäthoxy-3'-Methoxyflavons (s. u.) oder 2-Aethoxy-3',4'-Methylendioxyflavons (s. u.) mit conc. Jodwasserstoffsäure (v. Kostanecki, Schmidt, *B.* **33**, 330). — Gelbliche Krystallkrusten (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 328° (unter Zersetzung). In verdünnter Natronlauge mit oranger Farbe leicht löslich. — Acetylverbindung. Nädelchen. Schmelzp.: 208—209°.

HO·, —O—C—, ·OH, —CO.CH, OH

2,4'-Diäthoxy-3'-Methoxyflavon $C_{20}H_{20}O_5$ = $C_2H_5.O.C_9H_3O_2.C_6H_3(O.CH_3)(O.C_2H_5)$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf 2,4'-Diäthoxy-3'-Methoxybromflavanon (S. 560) (v. K., Sch., *B.* **33**, 328). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 168°. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau.

2-Aethoxy-3',4'-Methylendioxyflavon $C_{18}H_{14}O_5$ = $C_2H_5O.C_9H_3O_2.C_6H_3:O:CH_2$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf bromirtes 2-Aethoxy-3',4'-Methylendioxyflavanon (S. 560) (v. K., Sch., *B.* **33**, 329). — Nadeln (aus viel Alkohol). Schmelzpunkt: 205°. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau.

3,3',4'-Trioxyflavon $C_{15}H_{10}O_5$ = *B.* Durch längeres Kochen von 2,4,4'-Triäthoxy-3'-Methoxy-Benzoylacetophenon (S. 227) mit conc. Jodwasserstoffsäure (v. Kostanecki, Różycki, *B.* **34**, 3725). — Krystallwasserhaltige Nadeln aus sehr verdünntem Alkohol. Gelbliche Krystallkrusten aus Eisessig. Schmelzp.: 326—327°. In Natronlauge mit gelber Farbe leicht löslich. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung grün. Die grünlichgelbe Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt schwach grünlich. Färbt Thonerdebeizen lichtgelb.

HO·, —O—C—, ·OH, —CO.CH, OH

3,3',4'-Triacetoxyflavon $C_{21}H_{16}O_8$ = $C_{15}H_7O_2(O.CO.CH_3)_3$. Nadeln (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 209—210° (v. K., R., *B.* **34**, 3726).

Tetraoxyflavone. α,**1,3,4'-Tetraoxyflavon** $C_{15}H_{10}O_6$ = Formel I *und Derivate s.* **Kämpherol**, *S. 464.*

α,**3,3',4'-Tetraoxyflavon** $C_{15}H_{10}O_6$ = Formel II *und Derivate s.* **Fisetin**, *Hptw. Bd. III, S. 583—584 und Spl. Bd. III, S. 439.*

Formel I.

HO·, —O—C—, ·OH, —CO.C.OH, OH

Formel II.

OH, HO·, —O—C—, ·OH, —CO.C.OH

1,3,2',4'-Tetraoxyflavon, Lotoflavin $C_{15}H_{10}O_6$ = *B.* Aus dem Lotusin (S. 444) neben Blausäure und d-Glykose durch hydrolytische Spaltung mittels des Enzyms Lotase (Dunstan, Henry, *C.* **1901** II, 593). — Gelber, krystallinischer Körper. Leicht löslich in Alkohol oder heissem Eisessig, auch in wässerigen Alkalien. Liefert ein Tetraacetylderivat und zwei isomere, ineinander überführbare Trimethyläther. Kali wirkt ein unter Bildung von Phloroglucin (Spl. Bd. II, S. 614) und β-Resorcylsäure (Spl. Bd. II, S. 1026).

OH, OH·, —O—C—, ·OH, —CO.CH, OH

Aether des Maltosecyanhydrins *s.* **Lotusin**, *S. 444.*

1,3,3',4'-Tetraoxyflavon $C_{15}H_{10}O_6$ = Formel III *und Derivate s.* **Luteolin**, *Hptw. Bd. III, S. 584—585 und Spl. Bd. III, S. 439—441.*

Pentaoxy- und Hexaoxy-Flavone. α,**1,3,3',4'-Pentaoxyflavon** $C_{15}H_{10}O_7$ = Formel IV *und Derivate s.* **Quercetin**, *Hptw. Bd. III, S. 603—604 und Spl. Bd. III, S. 447—448.*

Formel III.

O, OH, HO·, ·OH, OH, CO

Formel IV.

O, OH, HO·, ·OH, ·OH, OH, CO

Formel V.

O, OH, HO·, ·OH, ·OH, OH, HO, CO

α,1,3,3',4',5'-Hexaoxyflavon (s. Formel V, S. 566) *und Derivate* s. **Myricetin**, *Hptw. Bd. III, S. 606 und Spl. Bd. III, S. 448—449.*

8. Verbindungen $C_{16}H_{12}O_2$.

1) ***2-Benzyl-Benzopyron, β-Benzylchromon*** s. Formel I. **3-Oxy-β-Benzylchromon** $C_{16}H_{12}O_3$ = Formel II. *B.* Durch längeres Erhitzen des Aethyläthers (s. u.) oder des 2,4-Diäthoxy-ω-Phenacetylacetophenons (S. 230) (in letzterem Falle neben einem rothen Farbstoff) mit Jodwasserstoffsäure (Hannach, v. Kostanecki, *B.* **35**, 867). — Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 183°. Die Lösung in verdünnter Natronlauge fluorescirt bläulich. Die Lösung in conc. Schwefelsäure zeigt nach einiger Zeit eine schwach violettblaue Fluorescenz.

Formel I. C_6H_4 ring: —O—C.CH₂.C₆H₅ ‖ —CO.CH

Formel II. HO·C_6H_3 ring: —O—C.CH₂.C₆H₅ ‖ —CO.CH

Aethyläther $C_{18}H_{16}O_3 = C_2H_5O.C_9H_4O_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Eintragen von 2,4-Diäthoxy-ω-Phenacetylacetophenon (S. 230) in siedende Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (H., v. K., *B.* **35**, 867). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 154°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt violettblau. Wird von siedender Natriumäthylatlösung in Resacetophenonmonoäthyläther (Hptw. Bd. III, S. 135) und Phenylessigsäure (Spl. Bd. II, S. 812) gespalten.

Acetylderivat $C_{18}H_{14}O_4 = CH_3.CO.O.C_9H_4O_2.CH_2.C_6H_5$. Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 114° (H., v. K., *B.* **35**, 868).

2) ***x-Methyl-β-Phenylchromon, x-Methylflavon*** $CH_3.C_{15}H_9O_2$. **Methylluteolintrimethyläther** $C_{19}H_{18}O_6 = CH_3.C_{15}H_6O_3(O.CH_3)_3$ *s. S. 440.*

9. 2-Phenyl-3-Aethylbenzopyron, α-Aethylflavon $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C-C.C_6H_5\\ CO.C.C_2H_5\end{matrix}$.

1,3,3',4'-Tetraoxyderivat, α-Aethylluteolin $C_{17}H_{14}O_6$ = (HO·, OH)C_6H_2 ring: —O—C—C_6H_3·OH ‖ —CO.C.C₂H₅ *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 2,4,6,3'-Tetramethoxy-4'-Aethoxy-Aethyldibenzoylmethan (S. 230) mit conc. Jodwasserstoffsäure (v. Kostanecki, Różycki, *B.* **34**, 3720). — Nadeln (aus sehr verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 286—287°. In Alkalien mit gelber Farbe leicht löslich. Conc. Schwefelsäure färbt die Kryställchen gelb und erzeugt eine gelbgrüne Lösung.

Tetraacetylderivat $C_{25}H_{22}O_{10} = C_{15}H_5O_2(C_2H_5)(O.CO.CH_3)_4$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 129—130° (v. K., R., *B.* **34**, 3721).

10. 2-Phenyl-4-Phenacyliden-Benzopyran, Phenacylidenflaven $C_{23}H_{16}O_2$ =

(Benzopyran ring, positions 1–4, with O, C—C_6H_5 (2'–6'), CH, C:CH.CO—C_6H_5 (1''–6''))

B. Aus o-Oxybenzaldiacetophenon (S. 237) durch Kochen mit Mineralsäuren (unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O und 2 At. Wasserstoff) [Nebenproduct: 2-Oxybenzylacetophenon (S. 167)] (Feuerstein, v. Kostanecki, *B.* **31**, 712). — Gelb gefärbte Nadeln. Schmelzp.: 131°. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure orange, während die Lösung gelb gefärbt wird und blau fluorescirt. Gegen wässeriges Alkali sehr beständig, wird aber durch kochende Natriumäthylatlösung leicht unter Bildung von Acetophenon (S. 90), Benzoësäure und o-Oxyacetophenon (S. 103) gespalten.

2-Brom-Phenacylidenflaven $C_{23}H_{15}O_2Br$ = Br·C_6H_3 ring: O—C.C₆H₅, CH, C:CH.CO.C₆H₅ *B.* Aus dem 5-Brom-2-Oxybenzaldiacetophenon (Hptw. Bd. III, S. 307) durch Kochen mit Säuren (F., v. K., *B.* **31**, 712, 716). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 169—170°. Die schwefelsaure Lösung zeigt grüne Fluorescenz. Durch Kochen mit Natriumalkoholat erfolgt Spaltung in Acetophenon (S. 90), Benzoësäure und 5-Brom-2-Oxyacetophenon (S. 104).

11. 2-Methyl-Phenacylidenflaven $C_{24}H_{18}O_2$ =

H₃C·C_6H_3 ring: O—C.C₆H₅, CH, C:CH.CO.C₆H₅

B. Aus dem 1,3-Dibenzoyl-3-o'-Oxy-m-Tolylpropan

(S. 237) durch Kochen mit Salzsäure (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 713). — Nadeln. Schmelzp.: 156—157°. In conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz sich lösend.

12. 4′,4″-Dimethyl-Phenacylidenflaven $C_{25}H_{20}O_2$ = Formel I (s. u.). *B.* Aus dem 2-Oxybenzal-di-Methyl-p-Tolylketon (Hptw. Bd. III, S. 308) durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 714). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 145°. In H_2SO_4 löslich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

Formel I. Formel II.

2-Brom-4′,4″-Dimethyl-Phenacylidenflaven $C_{25}H_{19}O_2Br$ = Formel II (s. o.). *B.* Aus dem 5-Brom-2-Oxybenzal-bis-Methyl-p-Tolylketon (S. 238) (LUDWIG, F., v. K., *B.* **31**, 714). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 176—177°. Löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe, ohne Fluorescenz.

2. Polyketoverbindungen zweikerniger Pyrankörper.

3-Oxy-α-Aceto-β-Methylchromon $C_{12}H_{10}O_4$ = *s.* **Dehydrodiacetylresacetophenon**, *Hptw. Bd. III, S. 136, Z. 8 v. o. und Spl. Bd. III, S. 107.*

Methyläther $C_{13}H_{12}O_4$ *s.* **Dehydrodiacetylpaeonol**, *Hptw. Bd. III, S. 135 und Spl. Bd. III, S. 106—107.*

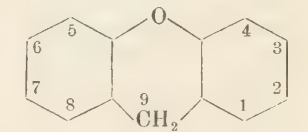
Aethyläther, 3-Aethoxy-α-Aceto-β-Methylchromon $C_{14}H_{14}O_4 = C_2H_5.O.C_{12}H_9O_3$. *B.* Durch Kochen einer alkoholischen Lösung des 3-Oxy-α-Aceto-β-Methylchromons (S. 107) mit Kaliumhydroxyd und C_2H_5J (v. KOSTANECKI, RÓŻYCKI, *B.* **34**, 107). — Gelbliche Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 130°.

Acetylderivat, 3-Acetoxy-α(?)-Aceto-β-Methylchromon $C_{14}H_{12}O_5$ *s.* **Acetyl-Dehydrodiacetylresacetophenon**, *Hptw. Bd. III, S. 136, Z. 12 v. o. und Spl. Bd. III, S. 107.*

XXc. Dreikernige Pyranverbindungen.

A. Stammkerne.

1. Xanthen $C_{13}H_{10}O$ = *s. Spl. Bd. II, S. 603. Zur Bezifferung* vgl.: WEIDEL, WENZEL, *M.* **21**, 65.



2. Dimethylnaphtodihydropyrane $C_{15}H_{16}O$ = $C_{10}H_6<^{O\ \ C(CH_3)_2}_{CH_2.CH_2}$ *s.* **Lapachane**, *S. 289—290.*

Derivate *s.* **Oxylapachone**, *S. 288—289.*

3. 9-Phenylxanthen $C_{19}H_{14}O = C_6H_5.CH<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>O$ (?) *s. Hptw. Bd. II, S. 1984, Z. 4 v. o.*

3,6-Bisdimethylamino-9-Phenylxanthensulfonsäure, Sulfonsäure des Tetramethyldiaminotriphenylmethanoxyds $C_{23}H_{24}O_4N_2S = SO_3H.C_6H_4.CH<^{C_6H_3.N(CH_3)_2}_{C_6H_3.N(CH_3)_2}>O$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Tetramethyldiamino-o-Dioxytriphenylmethan (1 Theil) in 5 Theile Vitriolöl (BIEHRINGER, *J. pr.* [2] **54**, 257). Man erwärmt dann noch längere Zeit auf dem Wasserbade. — Bei der Oxydation durch $FeCl_3$ oder salpetrige Säure ent-

steht die Verbindung $C_{23}H_{22}O_4N_2S$ (s. u.). — $Na.C_{23}H_{23}O_4N_2S$ (bei 75°). Blauschimmernde Nädelchen aus Alkohol.

Verbindung $C_{23}H_{22}O_4N_2S$. *B.* Beim Behandeln der Sulfonsäure $C_{23}H_{24}O_4N_2S$ (s. o.) mit $FeCl_3$ oder mit salpetriger Säure (B., *J. pr.* [2] 54, 255). — Goldgrünglänzende Blättchen aus Alkohol. Beim Schmelzen mit Kali wird Dimethylaminophenol abgespalten.

4. Dixanthylen $C_{26}H_{16}O_2 = O<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>C:C<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>O$ *s. S. 154.*

Dixanthoxoniumhydroxyd $C_{26}H_{18}O_4 = HO.O<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>C.C<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>O.OH$ *siehe S. 154—155.*

B. Hydroxylverbindungen der dreikernigen Pyrankörper.

I. Monohydroxylverbindungen, Xanthydrole.

1. 9-Oxyxanthen, Xanthydrol $C_{13}H_{10}O_2 = O<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>CH.OH$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1114.*

3,6-Bisdimethylaminoxanthydrol, Tetramethylpyroninbase, Base des Pyronins G $C_{17}H_{20}O_2N_2$ =

(Strukturformel: $(CH_3)_2N$-, CH(OH), O, -$N(CH_3)_2$ bezw. $(CH_3)_2N$-, CH, O, $N(CH_3)_2.OH$).

B. Bei allmählichem Versetzen von 8 g Tetramethyldiaminodiphenylmethanoxyd (Spl. Bd. II, S. 603), gelöst in 14 g rauchender Salzsäure und 400 g H_2O, mit 24 ccm $NaNO_2$-Lösung (von 0,1 %) (Biehringer, *J. pr.* [2] 54, 232; vgl. Leonhard & Co., D.R.P. 59003; *Frdl.* III, 94; Gerber & Co., D.R.P. 60505; *Frdl.* III, 96). — Hellrother, flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform mit rother Farbe und gelber Fluorescenz. Schwer löslich in Ligroïn mit rother Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung gelb. Schwer löslich in Aether, Benzol und CS_2 mit gelber Farbe; die Lösungen fluoresciren nicht. Wird von rothem Blutlaugensalz + Natronlauge zu Tetramethyldiaminoxanthon (S. 154) oxydirt. — $C_{17}H_{20}ON_2Cl_2 + H_2O$. Prismen mit blauem Glanze. Verliert bei 140° 1 Mol.-Gew. HCl und ½ Mol.-Gew. H_2O und wird dabei grün. — $PtCl_4(C_{17}H_{19}ON_2Cl)_2$. Grünglänzende Primen.

2. 9-Methyl-Xanthydrol $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_4<\substack{C(OH)(CH_3)\\O}>C_6H_4$.

3,6-Bisdimethylamino-9-Methyl-Xanthydrol, Acetaldehyd-Tetramethylamino-fluorimiumhydroxyd $C_{18}H_{22}O_2N_2$ =

(Strukturformel: $(CH_3)_2N$-, C(OH)(CH₃), O, -$N(CH_3)_2$ = $(CH_3)_2N$-, C(CH₃), O, :$N(CH_3)_2.OH$).

B. Man erwärmt 2 Stunden 10 g 4,4'-Bisdimethylamino-2,2'-Dioxy-a-Diphenyläthan mit 80 g Vitriolöl auf 100°, giesst nach dem Erkalten in Wasser, filtrirt, fällt aus dem Filtrate durch Natron Bisdimethylamino-Methylxanthen und oxydirt dieses mit $NaNO_2$ (Möhlau, Koch, *B.* 27, 2895). Entsteht auch durch Zusammenschmelzen von Dimethyl-m-aminophenol mit Paraldehyd und $ZnCl_2$ (M., K.). — Dunkelviolette Krystallmasse aus Alkohol. Schmelzp.: 152°. Löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Löst sich in verdünnten Säuren mit rother Farbe und gelber Fluorescenz. — $PtCl_4(C_{18}H_{23}O_2N_2Cl)_2$. Grauschwarze Blättchen mit grünem Metallglanz.

3. 9-Phenyl-Xanthydrol $C_{19}H_{14}O_2$ = (Strukturformel: C(OH)(C₆H₅), O).

3,6-Bisdimethylamino-9-Phenyl-Xanthydrol, Tetramethylrosaminbase $C_{23}H_{24}O_2N_2$ =

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \langle {}^{C(OH)(C_6H_5)}_{O} \rangle C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \langle {}^{C(C_6H_5)}_{O} \rangle C_6H_3 : N(CH_3)_2 . OH$.

Ueber diese Verbindung vgl. Hptw. Bd. II, S. 1115.

Als Anhydrosulfonsäure des 3,6-Bisdimethylamino-9-Phenyl-Xanthydrols (s. unten Formel I) kann die Verbindung $C_{23}H_{22}O_4N_2S$ (S. 569) aufgefasst werden.

Formel I.

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \langle {}^{C(C_6H_4.SO_3)}_{O} \rangle C_6H_3 \cdot N(CH_2)_2$

Formel II.

$H_2N \cdot C_6H_3 \langle {}^{C(C_6H_4.SO_2.NH)}_{O} \rangle C_6H_3 \cdot NH_2$

Anhydrosulfamid des 3,6-Diamino-9-Phenyl-Xanthydrols $C_{19}H_{15}O_3N_3S$ = Formel II (s. o.) *wird als* m-Aminophenolsaccharein *bezeichnet.* Derivate *s. Spl. Bd. II, S. 699.*

2. Polyhydroxylverbindungen.

1. 3,6,9-Trioxyxanthen, 3,6-Dioxyxanthydrol

$C_{13}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_3 \langle {}^{CH(OH)}_{O} \rangle C_6H_3 \cdot OH$.

Anhydroverbindung, 6-Oxyfluoron, Formaldehydoxyfluoron $C_{13}H_8O_3 = O:C_6H_3 \langle {}^{CH}_{O} \rangle C_6H_3 \cdot OH$

B. Wurde in unreinem Zustande erhalten durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure oder von $ZnCl_2 + AlCl_3$ auf Methylendiresorcin (Möhlau, Koch, *B.* **27**, 2888). — Braunschwarze, krystallinische Körner. Leicht löslich in Alkohol und Phenol. Löslich in Alkalien mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grün (M., *B.* **31**, 147 Anm.).

2. Verbindungen $C_{14}H_{12}O_4$.

1) ***3,6-Dioxy-9-Methyl-Xanthydrol*** = Formel I (s. u.). Anhydroverbindung, 9-Methyl-6-Oxyfluoron, Acetaldehydoxyfluoron $C_{14}H_{10}O_3$ = Formel II (s. u.). *B.* Analog dem Formaldehydoxyfluoron (s. o.) (Möhlau, Koch, *B.* **27**, 2893). — Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grün (M., *B.* **31**, 147 Anm.).

Formel I.

$HO \cdot C_6H_3 \langle {}^{C(OH)(CH_3)}_{O} \rangle C_6H_3 \cdot OH$

Formel II.

$O:C_6H_3 \langle {}^{C(CH_3)}_{O} \rangle C_6H_3 \cdot OH$

2) ***1,3-Dioxy-2 oder 4-Methyl-Xanthydrol*** $(HO)_2(CH_3)C_6H \langle {}^{CH(OH)}_{O} \rangle C_6H_4$.

Anhydroverbindung, Methyl-1-Oxyfluoron $C_{14}H_{10}O_3$ = [Formel mit H_3C, OH, CH, O:, O] oder [Formel mit OH, CH, O:, O, CH_3]

B. Aus Methylphloroglucin, Salicylaldehyd und conc. Salzsäure durch Erwärmen, zunächst als Chlorhydrat (Weidel, Wenzel, *M.* **21**, 69). — Ockerfarbene Nädelchen. Zersetzt sich über 220°. Löslich in siedendem Methylalkohol. — Chlorhydrat $C_{14}H_{10}O_3 + HCl$. Rothe Krystalle.

3. Verbindungen $C_{15}H_{14}O_4$.

1) ***3,6-Dioxy-1,8-Dimethyl-Xanthydrol*** s. Formel I (S. 571). Anhydroverbindung, 1,8-Dimethyl-6-Oxyfluoron $C_{15}H_{12}O_3$ = Formel II (S. 571). *B.* Bei

1-stdg. Erhitzen auf 160° von 10 g Methylendiorcin mit 20 g $ZnCl_2$ und 4 g $AlCl_3$ (MÖHLAU, KOCH, *B.* **27**, 2890). — Dunkelbraune Körner aus Fuselöl. Leicht löslich in Alkohol und Kalilauge, unlöslich in Wasser. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grün (M., *B.* **31**, 147 Anm.).

Formel I. Formel II.

2) ***1,3-Dioxy-2,4-Dimethyl-Xanthydrol*** s. Formel III. **Anhydroverbindung, 2,4-Dimethyl-1-Oxyfluoron** $C_{15}H_{12}O_3$ = Formel IV. *B.* Wird aus Dimethylphloroglucin, Salicylaldehyd und conc. Salzsäure durch Erwärmen zunächst als Chlorhydrat erhalten. Ausbeute: 90—91% der Theorie (WEIDEL, WENZEL, *M.* **21**, 65). — Rothe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 275°. Unlöslich in Wasser, löslich in heissem Methylalkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — Chlorhydrat $C_{15}H_{12}O_3 + HCl$. Rothe Pyramiden.

Formel III. Formel IV.

Monoacetylderivat der Anhydroverbindung $C_{17}H_{14}O_4$ = $C_{15}H_{11}(CO.CH_3)O_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 208—210° (W., W.).

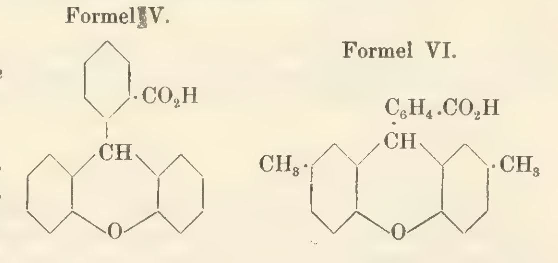
Methylpseudoäther der Anhydroverbindung $C_{16}H_{14}O_3$ = Nadeln. Schmelzp.: 132—133°. Leicht löslich in Methylalkohol, schwer in Aether. Spaltet mit HJ kein CH_3J ab (W., W.).

C. Carbonsäuren dreikerniger Pyranverbindungen.

1. Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

9-Phenylxanthencarbonsäure (9²), Hydrofluoransäure, $C_{20}H_{14}O_3$ = Formel V, *und Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 1911 und Spl. Bd. II, S. 1107.*

2,7-Dimethyl-9-Phenylxanthencarbonsäure (9²), p-Kresolphtalinanhydrid, $C_{22}H_{18}O_3$ = Formel VI, *s. Hptw. Bd. II, S. 1912.*



2. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

I. Säuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. 9-Propylsäure-Xanthydrol $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_4<\frac{C(OH)(C_2H_4.CO_2H)}{O}>C_6H_4$.

Anhydroverbindung des 3,6-Bisdimethylaminoderivats, Succineïn des m-Dimethylaminophenols $C_{20}H_{22}O_3N_2 = C_2H_4.C<\frac{C_6H_3}{C_6H_3}>O\frac{N(CH_3)_2}{N(CH_3)_2}$ (mit CO—O)? *B.* Beim 3-stdg. Erhitzen von Bernsteinsäure oder deren Anhydrid (Spl. Bd. I, S. 282, 284) mit m-Dimethylaminophenol (Spl. Bd. II, S. 394) und $ZnCl_2$ auf 170° (BAYER & Co., D.R.P. 51983; *Frdl.* **II**, 87). Aus „Succinylfluoresceïn (Hptw. Bd. II, S. 2049) und Dimethylamin (Spl. Bd. I, S. 598) bei 150—200° (Ges. f. chem. Ind. D.P.R. 54997; *Frdl.* **II**, 88). — Chlor-

hydrat. Braune Nadeln. Lösung in Salzsäure blauroth. Färbt ungebeizte Baumwolle und Papier intensiv bläulichroth, Wolle und Seide dagegen nur schwach.

II. Säuren $C_nH_{2n-20}O_4$.

Säuren $C_{14}H_8O_4$.

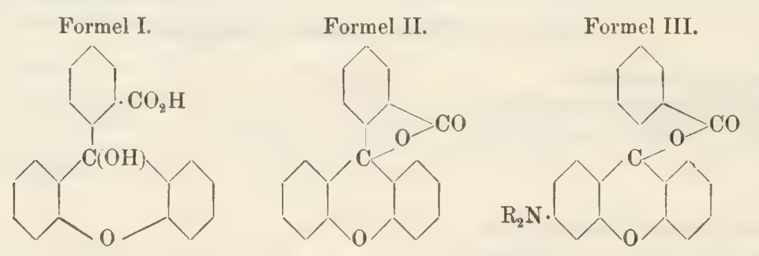
1) ***α-Naphtochromoncarbonsäure:*** *B.* Durch Kochen einer alkoholischen Lösung des 1-Oxy-2-naphtoylbrenztraubensäureesters mit conc. Salzsäure (v. Kostanecki, Froemsdorff, *B.* **35**, 860). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 277—278° (unter Entwickelung von CO_2). Sehr wenig löslich in Alkohol.

2) ***Naphtaronylidenessigsäure:*** Aethylester $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_7O_4(C_2H_5)$. *B.* Aus Chlorfumarsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 322) in Toluollösung und α-Naphtolnatrium; wird aus der Mutterlauge von dem zugleich entstehenden Bisnaphtaronyliden (S. 584) gewonnen (Ruhemann, *Soc.* **81**, 425). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 146° bis 147°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Destillirt im Vacuum unzersetzt. Bei der Hydrolyse mit alkoholischer Kalilauge entsteht eine dunkelpurpurrothe Lösung, aus welcher eine braune amorphe Fällung mit Salzsäure erhalten wird; bei Anwendung von wässeriger Kalilauge ensteht ein Gemisch mehrerer Säuren.

Naphtaronylenacetamid $C_{14}H_9O_3N$. *B.* Aus dem Naphtaronylenessigsäureäthylester (s. o.) und alkoholischem Ammoniak (R., *Soc.* **81**, 425). — Gelbliche Nadeln aus Eisessig. Schwärzt sich bei 258°, schmilzt bei 265° zu einer dunklen Flüssigkeit.

III. Säuren $C_nH_{2n-26}O_4$.

I. 9-Phenylxanthydrolcarbonsäure(9²) $C_{20}H_{14}O_4$ = Formel I. Das aus dieser Säure durch Wasseraustritt entstehende Fluoran $C_{20}H_{12}O_3$ = Formel II ist die Stammsubstanz folgender Farbstoffklassen.



3-Dialkylaminofluorane, Rhodine: Formel III (s. o.). *B.* Durch Condensation von 4′-Dialkylamino-2′-Oxybenzophenoncarbonsäuren(2) (Spl. Bd. II, S. 1094) mit einwerthigen Phenolen von unbesetzter Orthostellung, besonders glatt mit solchen Phenolen, welche — wie α- und β-Naphtol — vorwiegend zur Orthocondensation neigen (Höchster Farbw., D.R.P. 115991; *C.* **1900** II, 1251). — Die Rhodine sind in Alkali unlöslich. Durch Esterificirung liefern sie brauchbare Farbstoffe.

3,6-Diaminofluorane, Rhodamine. *Rhodamin und seine symmetrisch constituirten Alkylderivate* entstehen aus m-Aminophenol bezw. seinen Alkylderivaten (Spl. Bd. II, S. 393—395) durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1048) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 44002; *Frdl.* **II**, 68). Die symmetrisch constituirten Alkylderivate entstehen ferner aus Fluoresceïn (bezw. Fluoresceïnchlorid, Spl. Bd. II, S. 1208, 1209) durch Einwirkung von aliphatischen Aminen (H. F., D.R.P. 48367; *Frdl.* **II**, 79; Cassella & Co., D.R.P. 56293; *Frdl.* **II**, 83, 562).

Diarylirte Rhodamine $C_6H_4.C{<}{}^{C_6H_3}_{C_6H_3}{>}O{}^{NHR}_{NHR}$ (C und C_6H_4 verbunden durch CO—O) entstehen durch Condensation von Fluoresceïnchlorid mit Arylaminen und Aminophenoläthern (H. F., D.R.P. 49057, 53300; *Frdl.* **II**, 79, 81). Alkylirung und Sulfurirung dieser Farbstoffe: H. F., D.R.P. 79856, 80777; 85805; *Frdl.* **IV**, 231, 232, 237.

Unsymmetrisch alkylirte bezw. arylirte Rhodamine gewinnt man aus Fluoresceïnchlorid, indem man zunächst durch Behandlung mit 1 Mol.-Gew. eines Amins ein chlorhaltiges Zwischenproduct $C_6H_4.C\!<\!{}^{C_6H_3-NHR}_{C_6H_3Cl}\!>\!O$ (mit CO—O) darstellt und dieses mit einem anderen Amin behandelt (H. F., D.R.P. 85885; *Frdl.* **IV**, 234). Auch erhält man sie, indem man Phtalsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. dialkylirten m-Aminophenols zunächst zu einem Derivat der Aminoxybenzoylbenzoësäure (vgl. Spl. Bd. II, S. 1094, Z. 7 v. o. das Diäthylderivat), dann dieses Zwischenproduct mit einem weiteren Molekulargewicht eines anderen dialkylirten m-Aminophenols condensirt (Chem. Fabr. Bindschedler, D.R.P. 85931; *Frdl.* **IV**, 260).

Unsymmetrisch dialkylirte Rhodamine $C_6H_4.C\!<\!{}^{C_6H_3-NR_2}_{C_6H_3-NH_2}\!>\!O$ (mit CO—O) erhält man, indem man 4′-Dialkylamino-2′-Oxybenzophenoncarbonsäuren(2) mit Acyl-m-Aminophenolen condensirt und aus dem Condensationsproduct den Acylrest abspaltet (H. F., D.R.P. 128574; *C.* **1902** I, 551).

Sulfirung alkylirter Rhodamine mit rauchender Schwefelsäure: H. F., D.R.P. 87977; *Frdl.* **IV**, 248. Sulfonsäuren von Rhodaminen können auch aus dem Chlorid der Fluoresceïnsulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 2065) durch Condensation mit Aminen erhalten werden (H. F., D.R.P. 84733; *Frdl.* **IV**, 233). Ueber Sulfonsäuren von asymmetrischen Dialkylrhodaminen vgl. H. F., D.R.P. 119757; *C.* **1901** I, 1028. Ueber Sulfonsäuren der „*Anisoline*“ (Ester von Dialkyl- und Trialkyl-Rhodaminen) vgl. H. F., D.R.P. 94398; *C.* **1898** I, 543.

Ueber Farbstoffe, welche aus alkylirten Rhodaminen durch folgeweise Behandlung mit *Phosphoroxychlorid* und Dialkylaminen entstehen, vgl.: H. F., D.R.P. 94237, 94854; *C.* **1898** I, 357, 543. Durch Einwirkung von *Phosphor-Trichlorid oder -Pentachlorid* auf die di-, tri- oder tetra-alkylirten Rhodamine entstehen in Wasser leicht lösliche, blauere Farbstoffe (H. F., D.R.P. 118074; *C.* **1901** I, 550).

Alkylirte Rhodamine geben beim Erhitzen mit *aromatischen Aminen* mit oder ohne Zusatz von $POCl_3$ neue Farbstoffe (H. F., D.R.P. 75500, 80153, 81957, 88675; *Frdl.* **IV**, 240, 242, 244; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 81958; *Frdl.* **IV**, 254; vgl. auch H. F., D.R.P. 116416; *C.* **1901** I, 74). Aehnliche Condensationsproducte entstehen durch Erhitzen mit *aromatischen Hydrazinen* (H. F., D.R.P. 85242; *Frdl.* **IV**, 243).

Condensation von alkylirten Rhodaminen mit *Nitrobenzylchlorid oder Dinitrochlorbenzol* zu „*Nitrorosaminen*“: H. F., D.R.P. 75071, 79673; *Frdl.* **III**, 185; **IV**, 248.

Condensation der alkylirten Rhodamine mit *Phenolen* u. s. w. durch $POCl_3$: H. F., D.R.P. 84656; *Frdl.* **IV**, 245; B. A.- u. S., D.R.P. 87174; *Frdl.* **IV**, 256.

Fluoran $C_{20}H_{12}O_3$ = Formel II auf S. 572, *s. Spl. Bd. II, S. 1154.*

Fluorananilid $C_6H_4.C\!<\!{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\!>\!O$ (mit CO—N·C_6H_5) *s.* **Phenolphtaleïnanhydridanilid**, *Hptw. Bd. II, S. 1984.*

Dichlorfluoran $O(C_6H_3Cl)_2C\!<\!{}^{C_6H_4}_{O}\!>\!CO$ *s.* **Fluoresceïnchlorid** *Spl.. Bd. II, S. 1209.*

Dibromfluoran $C_{20}H_{10}O_3Br_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1984.*

Nitrofluoran $C_{20}H_{11}O_5N = C_{20}H_{11}O_3.NO_2$. *B.* Man löst 10 g Fluoran (Spl. Bd. II, S. 1154) in 50 ccm siedendem Eisessig, giebt nach dem Erkalten 50 ccm Salpetersäure (D: 1,5) hinzu und kocht 1 Stunde (R. Meyer, Friedland, *B.* **32**, 2108). — Rhombische Tafeln aus Eisessig. Schmelzp.: 200—202°.

2,7-Dinitrofluoran $C_{20}H_{10}O_7N_2$ = [Strukturformel: C_6H_4—CO über O an C; zwei Benzolringe, durch O verbrückt, mit O_2N und NO_2]. *B.* Durch Eintragen von 5 g Fluoran (Spl. Bd. II, S. 1154) in 50 g Salpetersäure (D: 1,5) und Erwärmen der Masse, bis zum Eintritt der Reaction (R. M., Fr., *B.* **31**, 1741). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 261—264°. Die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt nicht. Geht beim Erwärmen mit alkoholischem Schwefelammonium in 2,7-Dinitrohydrofluoransäure (Spl. Bd. II, S. 1107) über (R. M., Fr., *B.* **32**, 2111).

Isodinitrofluoran $C_{20}H_{10}O_7N_2 = C_{20}H_{10}O_3(NO_2)_2$. *B.* Man erwärmt 10 g Fluoran (Spl. Bd. II, S. 1154) mit 100 ccm Salpetersäure (D: 1,5) 8 Minuten auf dem Wasserbade, filtrirt das nach 2—3-stdg. Stehen ausgefallene 2,7-Dinitrofluoran ab und giesst in Wasser (R. M., Fr., *B.* **32**, 2110). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 217—220°.

Trinitrofluoran $C_{20}H_9O_9N_3 = C_{20}H_9O_3(NO_2)_3$. *B.* Man löst 2 g Fluoran (Spl. Bd. II, S. 1154) in 5 ccm conc. Schwefelsäure und trägt diese Lösung allmählich in eine auf 0° gehaltene Mischung von 5 ccm conc. Schwefelsäure und 5 ccm Salpetersäure (D: 1,5) ein (R. M., Fr., *B.* 31, 1743). — Nadeln (aus Eisessig + Wasser). Schmelzp.: 250°. In conc. Schwefelsäure ohne Fluorescenz mit gelber Farbe löslich, die beim Erwärmen bis zur SO_2-Entwickelung in rothbraun übergeht. Alkoholische Kalilauge liefert eine rothgelbe, sich bald trübende Flüssigkeit.

Pentanitrofluoran $C_{20}H_7O_{13}N_5 = C_{20}H_7O_3(NO_2)_5$. *B.* Durch Erwärmen der zur Darstellung der Trinitroverbindung (s. o.) verwendeten Lösung auf dem Wasserbade (R. M., Fr., *B.* 31, 1744). — Rhombische Blättchen aus Nitrobenzol + Alkohol; Spiesse aus Aceton + Wasser. Schmilzt noch nicht bei 335°. Giebt beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure eine fast farblose, nicht fluorescirende Lösung, die beim Erhitzen bis zur SO_2-Entwickelung rothbraun wird. Alkoholische Kalilauge liefert eine rothgelbe, sich bald trübende Flüssigkeit.

Aminofluoran $C_{20}H_{13}O_3N = C_{20}H_{11}O_3.NH_2$. *B.* Durch Reduction von Nitrofluoran (S. 573) mit $SnCl_2$ + rauchender Salzsäure in Alkohol (R. Meyer, Friedland, *B.* 32, 2109). — Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 225—228°. Die Lösung in kalter conc. Schwefelsäure ist gelb und zeigt sehr schwache grüne Fluorescenz, sie färbt sich beim Erwärmen roth, dann nach dem Verdünnen mit Wasser grün, beim Uebersättigen mit NaOH rothviolett. Aminofluoran giebt beim Kochen der Diazoverbindung in verdünnt schwefelsaurer Lösung Fluoran (Spl. Bd. II, S. 1154).

3-Aethylamino-6-Chlorfluoran $C_{22}H_{16}O_3NCl$ = *B.* Aus Fluoresceïnchlorid (Spl. Bd. II, S. 1209) und 1 Mol.-Gew. salzsaurem Aethylamin (Spl. Bd. I, S. 601) (Höchster Farbw., D.R.P. 85885; *Frdl.* IV, 234). — Schmelzp.: 186°. Farblos.

3-Phenylamino-6-Chlorfluoran $C_{26}H_{16}O_3NCl = C_{20}H_{10}O_3Cl.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Fluoresceïnchlorid (Spl. Bd. II, S. 1209) und 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin (H. F., D.R.P. 85885; *Frdl.* IV, 234). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 211°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in warmem Benzol.

3-p-Phenetidino-6-Chlorfluoran $C_{28}H_{20}O_4NCl = C_{20}H_{10}O_3Cl.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Schmelzp.: 192° (H. F., D.R.P. 85885; *Frdl.* IV, 234).

3-Tolylamino-6-Chlorfluoran $C_{27}H_{18}O_3NCl = C_{20}H_{10}O_3Cl.NH.C_6H_4.CH_3$. Die o-Tolylverbindung schmilzt bei 192°, die p-Tolylverbindung bei 194° (H. F., D.R.P. 85885; *Frdl.* IV, 234).

3-Mesitylamino-6-Chlorfluoran $C_{29}H_{22}O_3NCl = C_{20}H_{10}O_3Cl.NH.C_6H_2(CH_3)_3$. Schmelzp.: 160° (H. F., D.R.P. 85885; *Frdl.* IV, 234).

3-Naphtylamino-6-Chlorfluoran $C_{30}H_{18}O_3NCl = C_{20}H_{10}O_3Cl.NH.C_{10}H_7$. Die α-Naphtylverbindung schmilzt bei 196°, die β-Naphtylverbindung bei 216° (H. F., D.R.P. 85885; *Frdl.* IV, 234).

2,7-Diaminofluoran $C_{20}H_{14}O_3N_2$ = *B.* Durch Reduction von 2,7-Dinitrofluoran (S. 573) mit $SnCl_2$ + HCl (R. M., Fr., *B.* 31, 1742). — Prismen oder Tafeln aus Alkohol, die im polarisirten Lichte lebhafte Farben zeigen. Schmelzp.: 280—282°. Färbt sich leicht röthlich. Die violette Lösung in Eisessig färbt sich beim Erwärmen schwach rosa. Die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Erwärmen kirschroth und zeigt nach dem Erkalten schwach gelbe Fluorescenz; diese Fluorescenz verschwindet beim Erwärmen und erscheint nach dem Erkalten wieder. Beim Verdünnen mit Wasser färbt sich die rothe schwefelsaure Lösung grün, nach dem Uebersättigen mit NaOH violett. — Chlorhydrat. Warzenartig gruppirte Nädelchen (aus verdünnter Salzsäure). — $HgCl_2$-Doppelsalz. Mikroskopische Nadeln. — Platinsalz. Farblose oder hellgelbe, mikroskopische Nädelchen. — Goldsalz. Gelbe, mikroskopische Nädelchen. Neutrale $AuCl_4H$-Lösungen werden von der Base schon in der Kälte, sauer erst in der Siedehitze reducirt. — $SnCl_4$-Salz. Nadeln.

3,6-Diaminofluoran, Rhodamin $C_{20}H_{14}O_3N_2$ = *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen einer Lösung von 14 g

bezw.

m-Aminophenol (Spl. Bd. II, S. 393) in 100 g conc. Schwefelsäure mit 20 g Phtalsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1048) auf 180—190° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 44002; *Frdl.* **II**, 68; R. M., SUNDMACHER, *B.* **32**, 2120). — Rothbraune Schuppen aus Wasser, die von 230° ab sintern und bei 250—252° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkoholen, Aceton, Eisessig mit rothgelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz, schwer in Benzol und Aether, fast unlöslich in Ligroïn und Petroleumäther. Verdünnte Säuren lösen mit rothgelber Farbe und grüner Fluorescenz. Die Lösungen in conc. Salzsäure und Schwefelsäure sind gelb und zeigen keine Fluorescenz. Beim Diazotiren und Verkochen entsteht Fluoresceïn (Spl. Bd. II, S. 1208). Liefert mit Brom in alkoholischer Lösung ein scharlachrothes, in Alkohol lösliches Bromproduct. Giebt mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung, welche sich aus Holzgeist in Blättchen vom Schmelzp.: 170—173° abscheidet. — Chlorhydrat $C_{20}H_{14}O_3N_2.HCl = HCl.HN{:}C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_4.CO_2H)}{O}{>}C_6H_3.NH_2$. Rothbraune, metallisch grün glänzende Blättchen aus Salzsäure. Leicht löslich in Alkoholen mit rothgelber Farbe und grüner Fluorescenz, schwer in kaltem Wasser. — Sulfat $C_{20}H_{14}O_3N_2.H_2SO_4$. Grünglänzende Nadeln.

Symm. Dimethylrhodamin $C_{22}H_{18}O_3N_2$. *B.* Aus m-Methylaminophenol (Spl. Bd. II, S. 394), Phtalsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1048) und $ZnCl_2$ bei 170—180° (B. A.- u. S.-F., D.R.P. 48731; *Frdl.* **II**, 77). — Rothviolette, grünlich schillernde, rhombische Täfelchen. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether. Lösung in Methylalkohol roth mit grüngelber Fluorescenz, in Benzol farblos. — Chlorhydrat. Bläulichrothe Nadeln mit violettem Glanz. Löslich in kaltem Wasser, Alkohol mit rother Farbe und intensiver Fluorescenz. Lösung in conc. Salzsäure orangegelb, in conc. Schwefelsäure gelb.

Symm. Tetramethylrhodamin $C_{24}H_{22}O_3N_2 = (CH_3)_2N{:}C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{O}{>}C_6H_3.N(CH_3)_2$ (mit $O—CO—C_6H_4$ am C). *B.* Beim 4—5-stdg. Erhitzen von m-Dimethylaminophenol (Spl. Bd. II, S. 394) mit Phtalsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1048) auf 170—175° (B. A.- u. S.-F., D.R.P. 44002; *Frdl.* **II**, 70). Beim Erhitzen von Fluoresceïn (Spl. Bd. II, S. 1208) mit Dimethylamin (Spl. Bd. I, S. 598) bis gegen 200°, neben anderen Producten (CASSELLA & Co., D.R.P. 56293; *Frdl.* **II**, 83, 562; vgl. auch H. F., D.R.P. 116415; *C.* **1901** I, 74). — Als freie Base farblos. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — Chlorhydrat. Grüne, bronceglänzende, im durchfallenden Lichte blaue oder violette Kryställchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit carmoisinrother Farbe. Verdünnte Lösungen fluoresciren stark orangegelb.

Ueber Chlorderivate dieses Farbstoffes vgl.: B. A.- u. S.-F., D.R.P. 45263, 47451; *Frdl.* **II**, 73, 75.

Symm. Diäthylrhodamin $C_{24}H_{22}O_3N_2$. *B.* Aus m-Aethylaminophenol (Spl. Bd. II, S. 394), Phtalsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1048) und $ZnCl_2$ (B. A.- u. S.-F., D.R.P. 48731; *Frdl.* **II**, 77; vgl. GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] **63**, 424); über Nebenproducte bei der Darstellung s.: B. A.- u. S.-F., D.R.P. 121688; *C.* **1901** II, 79. — Violettschimmernde Kryställchen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Chlorhydrat. Leicht löslich in Alkohol mit rother Farbe und starker Fluorescenz. Dissociirt in kaltem Wasser.

Ester des Diäthylrhodamins (Rhodamin 6 G) entstehen aus Diäthylrhodamin durch Einwirkung von Dimethylsulfat (Hptw. Bd. I, S. 331) (H. F., D.R.P. 121201; *C.* **1901** II, 77), sowie von p-Toluolsulfonsäureäthylester (Hptw. Bd. II, S. 132) (H. F., D.R.P. 121200; *C.* **1901** II, 77).

Dichlordiäthylrhodamin $C_{24}H_{20}O_3N_2Cl_2$. *B.* Aus Dichlorfluoresceïnchlorid (Spl. Bd. II, S. 1209) und Aethylamin (Spl. Bd. I, S. 600) (H. F., D.R.P. 108347; *C.* **1900** I, 1181). — Liefert durch Sulfurirung mit Oleum von 20% bei 35—40° einen Farbstoff, der sich in Wasser mit rother Farbe und grüner Fluorescenz löst.

Symm. Tetraäthylrhodamin $C_{28}H_{30}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N{:}C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{O}{>}C_6H_3.N(C_2H_5)_2$ (mit $O—CO—C_6H_4$ am C). *B.* Beim 4—5-stdg. Erhitzen von m-Diäthylaminophenol (Spl. Bd. II, S. 394) mit Phtalsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1048) auf 170—175° (B. A.- u. S.-F., D.R.P. 44002; *Frdl.* **II**, 71). Beim 8-stdg. Erhitzen von Fluoresceïnchlorid (Spl. Bd. II, S. 1209) mit salzsaurem Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602), Natriumacetat und Alkohol auf 200—220° (H. F., D.R.P. 48367; *Frdl.* **II**, 79; vgl. auch D.R.P. 81056; *Frdl.* **IV**, 233). Entsteht auch aus Phtalonsäure (Spl. Bd. II, S. 1129) durch Condensation mit m-Diäthylaminophenol, wobei zunächst ein farbloses Condensationsproduct entsteht, das durch höheres Erhitzen oder durch Oxydation in das Rhodamin übergeführt wird (B. A.- u. S.-F., D.R.P. 87028, 89092; *Frdl.* **IV**, 238, 239). — Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Benzin und

Aether. Liefert durch Erhitzen für sich, mit Anilin oder anderen die Abspaltung von Alkylgruppen begünstigenden Substanzen auf 230° ein gelbstichigrothes, alkylärmeres Rhodamin (B. A.- u. S.-F., D.R.P. 63325; *Frdl.* III, 175). Farbstoffe von gelberer Nuance entstehen auch durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, z. B. $KMnO_4$ (LEONHARDT & Co., D.R.P. 65282; *Frdl.* III, 176). Alkylirung (bezw. Esterificirung): B. A.- u. S.-F., D.R.P. 66238, 72576, 71490, 73451, 73573, 73880, 75528; *Frdl.* **III**, 177—184; **IV**, 251. Ueber einen aus Rhodamin durch Einwirkung von Alkalien erhaltenen rothen, alkalilöslichen Farbstoff vgl.: H. F., D.R.P. 65195; *Frdl.* **III**, 173. — Das Chlorhydrat bildet das „Rhodamin“ des Handels. Es färbt Wolle und Seide bläulichrosa. In wässeriger Lösung fluorescirt es intensiv ziegelroth.

Ueber Chlorderivate dieses Farbstoffes vgl.: H. F., D.R.P. 49057; *Frdl.* **II**, 79; B. A.- u. S.-F., D.R.P. 42563, 47451; *Frdl.* **II**, 73, 75.

Verbindung mit Chlordinitrobenzol $C_{34}H_{33}O_7N_4Cl$ (Tetraäthylnitrorosamin). *B.* Aus Tetraäthylrhodamin (S. 575) und 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 50) in Alkohol (H. F., D.R.P. 75071; *Frdl.* **III**, 185). — Kryställchen (aus verdünnter Salzsäure). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure. Wird von Alkalien unter Bildung von Tetraäthylrhodamin und 2,4-Dinitrophenol (Spl. Bd. II, S. 380) zerlegt.

Analoge Verbindungen aus Pikrylchlorid (Spl. Bd. II, S. 51) u. s. w.: H. F., D.R.P. 76504; *Frdl.* **III**, 1002.

Ammoniakderivat, Imid des Tetraäthylrhodamins $C_{28}H_{31}O_2N_3$ =

$(C_2H_5)_2N\cdot$ [Pyranring mit O] $\cdot N(C_2H_5)_2$; $C_6H_4<^{C}_{CO}>NH$

B. Aus Tetraäthylrhodamin (s. o.) durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° (B. A.- u. S.-F., D.R.P. 81264; *Frdl.* **IV**, 253). — Farblose Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 229°. Löst sich in conc. Schwefelsäure gelb, in Eisessig intensiv roth. Beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure wird Tetraäthylrhodamin regenerirt. Beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln entsteht ein neuer Farbstoff.

Anilinderivat $C_{34}H_{35}O_2N_3$. Farblose Krystalle. Schmelzp.: 220—222°. Geht beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in Sulfonsäuren von intensivem Färbungsvermögen über (H. F., D.R.P. 80153; *Frdl.* **IV**, 242; B. A.- u. S.-F., D.R.P. 81958; *Frdl.* **IV**, 254).

Nitranilinderivat $C_{34}H_{34}O_4N_4$. a) o-Nitranilinderivat. Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 194°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Benzol zu farblosen Lösungen; mit Eisessig entsteht blaurothe Lösung von gelbrother Fluorescenz (H. F., D.R.P. 88675; *Frdl.* **IV**, 244).

b) m-Nitranilinderivat. Schwach rosa gefärbte Nadeln. Schmelzp.: 145°.

c) p-Nitranilinderivat. Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 200°.

Tetrachlordimethyldiäthylrhodamin, 3-Dimethylamino-6-Diäthylamino-9³,9⁴,9⁵,9⁶-Tetrachlorfluoran $C_{26}H_{22}O_3N_2Cl_4$ = $(CH_3)_2N.C_6H_3<^{O}_{C}>C_6H_3.N(C_2H_5)_2$, $C<^{O}_{C_6Cl_4}>CO$

— Chlorhydrat $C_{26}H_{23}O_3N_2Cl_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4′-Diäthylamino-2′-Oxy-3,4,5,6-Tetrachlorbenzophenoncarbonsäure(2) (Spl. Bd. II, S. 1094) mit der entsprechenden Menge m-Dimethylaminophenol (Spl. Bd. II, S. 394) in Gegenwart von conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (HALLER, UMBGROVE, *Bl.* [3] **25**, 747). — Bronceviolette Krystalle. Färbt Seide in rothviolett fluorescirenden Tönen.

Symm. Diphenylrhodamin $C_{32}H_{22}O_3N_2$ = $C_6H_5.NH.C_6H_3<^{O}_{C}>C_6H_3.NH.C_6H_5$, $C<^{O}_{C_6H_4}>CO$

B. Beim 4—5-stdg. Erhitzen von m-Oxydiphenylamin (Spl. Bd. II, S. 395) mit Phtalsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1048) und $ZnCl_2$ auf 160—170° (B. A.- u. S.-F., D.R.P. 45263; *Frdl.* **II**, 72). Durch 2-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. m-Oxydiphenylamin auf 150—160° (PIUTTI, PICCOLI, *B.* **31**, 1333). Aus m-Oxydiphenylphtalamidsäure (Spl. Bd. II, S. 1055) durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt, sowie bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel (P., P.). — Cantharidengrüne Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 260—262° (unter theilweiser Sublimation). Schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in Benzol und CS_2. Schwefelsäure löst mit weinrother Farbe. Die Lösung in heissem Alkohol wird auf Zusatz von HCl intensiv violett. — Chlorhydrat. Violette, metallisch glänzende Krystalle. — Acetat. Fuchsinähnliche Krystalle.

Ueber Dichlor- und Tetrachlor-Diphenylrhodamin vgl.: B. A.- u. S.-F., D.R.P. 47451; *Frdl.* **II**, 76.

Ueber Sulfonsäuren des Diphenylrhodamins vgl.: B. A.- u. S.-F., D.R.P. 46807; *Frdl.* **II**, 75; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 80065; *Frdl.* **IV**, 257.

Symm. Diäthyldiphenylrhodamin $C_{36}H_{30}O_3N_2$. *B.* Beim 5-stdg. Erhitzen von m-Oxy-Aethyldiphenylamin mit Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ auf 175—185° (B. A.- u. S.-F., D.R.P. 46354; *Frdl.* **II**, 74). — Kupferglänzendes, in Wasser unlösliches, in Alkohol leicht lösliches Pulver.

Symm. Di-p-tolylrhodamin $C_{34}H_{26}O_3N_2$. Siehe: B. A.- u. S.-F., D.R.P. 47451; *Frdl.* **II**, 76.

s-Di-p-tolylrhodamindisulfonsäure $C_{34}H_{26}O_9N_2S_2$. *B.* Aus m-Oxyphenyl-p-Tolylamin-Monosulfonsäure und Phtalsäureanhydrid bei 170° oder durch Sulfonirung von Di-p-tolylrhodamin (s. o.) (GNEHM, VEILLON, *J. pr.* [2] **65**, 63). — Blaue Flocken. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Färbt thierische Faser blauviolett. Die Alkalisalze sind in Wasser und Alkohol mit kirschrother Farbe leicht löslich.

Symm. Diäthyldibenzylrhodamin $C_{38}H_{34}O_3N_2$. *B.* Aus Aethylbenzyl-m-Aminophenol (Spl. Bd. II, S. 395) und Phtalsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1048) (GN., SCHEUTZ, *J. pr.* [2] **63**, 425). — In Benzol fast farblos löslich. — Chlorhydrat. Braunrothes, grünglänzendes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, carmoisinroth mit gelber Fluorescenz.

Symm. Bis-p-oxy-m-carboxyphenyl-Rhodamin $C_{34}H_{22}O_9N_2$ = [Strukturformel: CO; O; C; HO·; HO_2C·; ·NH·; O; ·NH·; ·OH; ·CO_2H] *B.* Durch Erhitzen von 5-Aminosalicylsäure (Spl. Bd. II, S. 898) mit Fluoresceïnchlorid (Spl. Bd. II, S. 1209) auf 245—280°, neben anderen Producten (A. FISCHER, SCHAAR-ROSENBERG, *B.* **32**, 82). — Blauviolettes Pulver. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether, Benzol, Essigester und Aceton, löslich in viel siedendem Wasser mit rothvioletter, in Alkalien mit roth- bis blauvioletter Farbe und grüner Fluorescenz. Lösung in conc. Schwefelsäure braunroth. Färbt Wolle im sauren Bade violett, auf Eisenbeize rothviolett, auf Thonerde- und Chrom-Beize blauviolett.

Isodiaminofluoran $C_{20}H_{14}O_3N_2 = C_{20}H_{10}O_3(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduction von Isodinitrofluoran (S. 573) mit $SnCl_2$ + rauchender Salzsäure in Alkohol (R. M., FR., *B.* **32**, 2110). — Rhombische Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 237—240°. Verhält sich gegen conc. Schwefelsäure wie Monoaminofluoran (S. 574). Beim Verkochen der Diazoverbindung entsteht Fluoran (Spl. Bd. II, S. 1154).

Thioderivate des Fluorans. Bezifferung betreffs Angabe des Eintrittortes von Schwefel statt Sauerstoff: $C_6H_4.C{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}O_{(1)}$ (R. MEYER, *B.* **33**, 2572).
$CO_{(2)}—O_{(3)}$

2,3-Dithiofluoran $C_{20}H_{12}OS_2 = C_6H_4.C{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}O$ (CS—S). *B.* Gleiche Theile Fluoran (Spl. Bd. II, S. 1154) und P_2S_5 werden 1 Stunde auf 140—150° erhitzt (R. M., SZANECKI, *B.* **33**, 2577). — Hochrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 155—156°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol, CS_2 und Xylol. In conc. Schwefelsäure mit rothgelber Farbe und sehr geringer Fluorescenz löslich. Geht beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge in Fluoran über. Bei der Destillation mit Kalk wird Xanthon (S. 154) gebildet.

Dichlor-2,3-dithiofluoran $C_{20}H_{10}OCl_2S_2 = C_6H_4.C{<}^{C_6H_3Cl}_{C_6H_3Cl}{>}O$ (CS—S) *s.* **2,3-Dithiofluoresceïnchlorid** *Spl. Bd. II, S. 1211.*

Dibrom-1-Thiofluoran $C_{20}H_{10}O_2Br_2S = C_6H_4.C{<}^{C_6H_3Br}_{C_6H_3Br}{>}S$ (CO—O) *s.* **1-Thiofluoresceïnbromid** *Spl. Bd. II, S. 1211.*

2. 2-Methyl-9-Phenyl-Xanthydrolcarbonsäure (9²) $C_{21}H_{16}O_4$ = Formel I (S. 578). Ueber Rhodaminartige Farbstoffe, welche von dieser Säure abgeleitet werden können vgl.: CASSELLA & Co., D.R.P. 109883; *C.* **1900** II, 300.

Formel I. Formel II.

3. 2,7-Dimethyl-9-Phenyl-Xanthydrolcarbonsäure(9²) $C_{22}H_{18}O_4$ = Formel II (s. o.).
2,7-Dimethylfluoran $C_{22}H_{16}O_3$ s. p-Kresolphtaleïn *Hptw. Bd. II, S. 1987 und Spl. Bd. II, S. 1156.*

3. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

Säuren $C_{20}H_{14}O_5$.

1) ***3-Oxy-9-Phenyl-Xanthydrolcarbonsäure(9²):***
Als Aminoderivate des Anhydrids dieser Säure sind die **Rhodole** (3-Oxy-6-Aminofluorane) $C_6H_4<^{C<^{C_6H_3>O}_{C_6H_3}\,^{OH}_{NR_2}}_{CO.O}$ aufzufassen. Sie entstehen beim mehrstündigen Erhitzen von Dioxybenzoylbenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 1143) mit m-Aminophenolen und $ZnCl_2$ auf 140—160° (Bayer & Co., D.R.P. 54085; *Frdl.* **II**, 84; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 54684; *Frdl.* **II**, 84, 86).

Ueberführung der Rhodole in Hydroxyläthercarboxylester: Höchster Farbw., D.R.P. 116057, 119061; *C.* **1900** II, 1191; **1901** I, 807.

Die aus Dialkylamino-Oxy-o-Benzoylbenzoësäuren (Spl. Bd. II, S. 1094) und Resorcin (Spl. Bd. II, S. 564) bezw. 4-Aminokresol(2) (Spl. Bd. II, S. 426) entstehenden Rhodole liefern nach der Esterificirung und Condensation mit Formaldehyd sehr beständige gelbrothe Farbstoffe (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 106720; *C.* **1900** I, 702).

Dimethylrhodol $C_{22}H_{17}O_4N$ = *B.* Man erwärmt Dimethylamino-Oxy-o-Benzoylbenzoësäure mit Resorcin und Schwefelsäure auf dem Wasserbade (Cassella & Co., D.R.P. 108419; *C.* **1900** I, 1182). — Chlorhydrat. Derbe Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Im Ueberschuss von Alkali löslich. Durch Behandlung mit H_2SO_4 + Alkohol entsteht ein alkaliunlöslicher Ester, dessen Chlorhydrat in Wasser leichter löslich ist als dasjenige des Dimethylrhodols.

Dimethylrhodolmethyläther $C_{23}H_{19}O_4N$ = *B.* Aus Dimethylamino-Oxy-o-Benzoylbenzoësäure und Resorcin-Monomethyläther oder -Dimethyläther (C. & Co., D.R.P. 122289; *C.* **1901** II, 250). — Das Chlorhydrat ist ein rothbraunes Pulver. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit rother Farbe. Die Lösungen fluoresciren stark, Natronlauge fällt die freie Farbbase als hellrothen Niederschlag. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelb, beim Verdünnen scharlachroth.

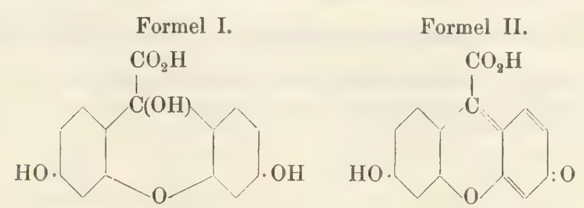
Monoäthylrhodol und **Diäthylrhodol** entstehen aus Fluoresceïn-p-Toluolsulfonsäureester und Monoäthylamin bezw. Diäthylamin (neben symm. Diäthylrhodamin bezw. Tetraäthylrhodamin, S. 575) (H. F., D.R.P. 116415; *C.* **1901** I, 74).

2) ***9⁴ (oder 9⁵)-Oxy-9-Phenyl-Xanthydrolcarbonsäure(9²):***
3,6-Dianilinoderivat des Anhydroproducts, symm. Diphenyl-Oxyrhodamin $C_{32}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5.NH.C_6H_3<^{C<^{C_6H_3(OH).CO}_{O}}_{O}>C_6H_3.NH.C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxyphtal-

säureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1117) und m-Oxydiphenylamin (Spl. Bd. II, S. 395) bei 160—170° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 45263; *Frdl.* II, 73). — Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Alkohol, verdünnten Alkalien oder conc. Schwefelsäure mit weinrother Farbe. Färbt im sauren Bade Wolle und Seide röthlichviolett.

4) Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

1. 3,6-Dioxy-Xanthydrolcarbonsäure(9) $C_{14}H_{10}O_6$ = Formel I.
Anhydroverbindung, Oxyfluoroncarbonsäure $C_{14}H_8O_5$ = Formel II. *B.* Man



kocht 7 g Citraconfluoresceïn (Spl. Bd. II, S. 1184) 1 Stunde gelinde mit 35 ccm Essigsäureanhydrid und trägt allmählich in die mit 20 ccm Eisessig verdünnte siedende Lösung eine Lösung von 15 g CrO_3 in Eisessig ein, kocht dann noch 15 Minuten und giesst die Lösung in 0,5 Liter Wasser (Hewitt, Pope, *B.* **29**, 2825). — Braunes Krystallpulver aus Aceton. Sehr wenig löslich in Alkohol u. s. w. — $Ag.C_{14}H_7O_5$. Dunkelrother Niederschlag.

2. Xanthondicarbonsäure $C_{15}H_8O_6 = CO_2H.C_6H_3<{}^{CO}_{O}>C_6H_3.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 2055.*

3. 3,6-Dioxy-9-Propylsäure-Xanthydrol $C_{16}H_{14}O_6$.
Anhydroverbindung, Succinylfluoresceïn $C_{16}H_{12}O_5$ =
CH_2——$C<{}^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(OH)}>O$ u. s. w. *s. Hptw. Bd. II, S. 2049.*
$CH_2.CO.O$

4. 3,6-Dioxy-9-Methopropylsäure-Xanthydrol $C_{17}H_{16}O_6$.
Anhydroverbindung, Pyrotartrylfluoresceïn $C_{17}H_{14}O_5$ =
$CH_3.C_2H_3.C<{}^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(OH)}>O$ und Bromderivat *s. Hptw. Bd. III, S. 299, Z. 28 v. u.*
CO—O

5. 3,6-Dioxy-9-Methopropenylsäure-Xanthydrol $C_{17}H_{14}O_6$.
Anhydroverbindung, Citraconfluoresceïn $C_{17}H_{12}O_5$ =
$CH_3.C$ ——$C<{}^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(OH)}>O$ *s. Hptw. Bd. II, S. 2026 und Spl. Bd. II, S. 1184.*
HC.CO.O

6. Säuren $C_{20}H_{14}O_6$.

1) ***3,6-Dioxy-9-o-Carboxyphenyl-Xanthydrol.*** Anhydroverbindung, Fluoresceïn $C_{20}H_{12}O_5$ = *und Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 2060—2065 und Spl. Bd. II, S. 1208—1211.*

[Structural formula: CO, O, C, HO·, ·OH, O]

2) ***2,7-Dioxy-9-o-Carboxyphenyl-Xanthydrol.*** Anhydroverbindung, Hydrochinonphtaleïn $C_{20}H_{12}O_5$ *und Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 2065—2066 und Spl. Bd. II, S. 1211—1212.*

7. Dioxy-Dimethyl-o-Carboxyphenyl-Xanthydrol $C_{22}H_{18}O_6$.
Orcinphtaleïne $C_{22}H_{16}O_5 = O<{}^{C_6H_2(OH)(CH_3)}_{C_6H_2(OH)(CH_3)}>C.C_6H_4$ *s. Spl. Bd. II, S. 1212*
O.CO
bis 1213; Derivate s. auch Hptw. Bd. II, S. 2066.

8. Säure $C_{30}H_{20}O_6$.

Fluoresceïn der 3,4-Diphenyltetrendicarbonsäure(1,2) $C_{30}H_{18}O_5$ =
C_6H_5.C:C.C[C_6H_3(OH)]$_2$O
| | >O
C_6H_5.C:C.CO
. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen gleicher Theile 3,4-Diphenyltetren-1,2-Dicarbonsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1193, Z. 9 v. o.) und Resorcin (Spl. Bd. II, S. 564) auf 220° (LANSER, HALVORSEN, *B.* **35**, 1410). — Orangegelbes, krystallinisches Pulver aus Toluol. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol. Die ammoniakalische Lösung fluorescirt stark.

5. Säuren mit sieben und mehr Atomen Sauerstoff.

1. 3,4,5,6-Tetraoxy-9-o-Carboxyphenyl-Xanthen, Gallin $C_{20}H_{14}O_7$ = Formel I (s. u.) *s. Hptw. Bd. II, S. 2086 und Spl. Bd. II, S. 1222.*

Formel I. Formel II.

2. 3,4,5,6-Tetraoxy-9-o-Carboxyphenyl-Xanthydrol $C_{20}H_{14}O_8$.

Anhydroverbindung, Galleïn $C_{20}H_{12}O_7$ = Formel II (s. o.) *s. Hptw. Bd. II, S. 2087 bis 2088 und Spl. Bd. II, S. 1222.*

3. Säuren $C_{21}H_{14}O_8$.

1) ***3,6-Dioxy-9-o,m-Dicarboxyphenyl-Xanthydrol*** = Formel III (s. u.). Anhydrid der Anhydroverbindung, Fluoresceïncarbonsäure(3)-Anhydrid $C_{21}H_{10}O_6$ *s. Spl. Bd. II, S. 1223.*

Formel III. Formel IV.

2) ***3,6-Dioxy-9-o,o'-Dicarboxyphenyl-Xanthydrol*** = Formel IV (s. o.). Anhydroverbindung, Fluoresceïncarbonsäure(6) $C_{21}H_{12}O_7$ *s. Spl. Bd. II, S. 1223.*

4. 2,3,6,7-Tetraoxy-9-o-Carboxynaphtyl-Xanthydrol $C_{24}H_{16}O_8$ =

Anhydroverbindung, Fluoresceïn der Naphtalindicarbonsäure(1,2) $C_{24}H_{14}O_7$ = $HO_2C.C_{10}H_6$.C<C_6H_2(:O)(OH) / $C_6H_2(OH)_2$>O. *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von 2,5 g Naphtalin-1,2-Dicarbonsäureanhydrid (Hptw. Bd. II, S. 1878) mit 3,5 g Oxyhydrochinon (Spl. Bd. II, S. 613) auf 205—210° (LIEBERMANN, WÖLBLING, *B.* **35**, 1784). — Rothbraunes, krystallinisches Pulver (aus Alkohol + Wasser). Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, sehr wenig in siedendem Wasser. Die alkoholische Lösung fluorescirt gelbgrün; Lösung in Alkali kirschroth; die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich bei längerem Stehen oder kurzem Erwärmen blau.

Dibromderivat der Anhydroverbindung $C_{24}H_{12}O_7Br_2$. *B.* Durch Bromiren des Dioxyfluoresceïns der Naphtalin-1,2-Dicarbonsäure (S. 580) in Eisessig (L., W., *B.* **35**, 1785). — Aceton- oder wasser-haltige Nadeln (aus Aceton + Wasser), die bei 85° schmelzen, beim Liegen an der Luft, sowie durch Erwärmen auf 60° wasserfrei und tief orangegoldglänzend werden und dann bei 220—230° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich in siedendem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Lösung in Kalilauge blaustichig roth.

5. Säure $C_{30}H_{20}O_8$.

Anhydroverbindung, Dioxyfluoresceïn der Diphenyltetrendicarbonsäure $C_{30}H_{18}O_7$ = [Strukturformel: $C_4(C_6H_5)_2.CO_2H$ an C; HO, O:, OH, OH, O]

B. Durch 5-stdg. Erhitzen gleicher Mengen Diphenyltetrendicarbonsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1193, Z. 9 v. o.) und Oxyhydrochinon (Spl. Bd. II, S. 613) auf 220—230° (Liebermann, Wölbling, *B.* **35**, 1787). — Ziegelrothes Pulver (aus Aceton + Wasser). Löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser und Benzol. Lösung in Alkali kirschroth; die alkoholische Lösung fluorescirt grüngelb.

6. Tetraoxyxanthendicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_9$ *s. Spl. Bd. II, S. 1228—1229.*

7. 3,4,5,6-Tetraoxy-Xanthydroldicarbonsäure(1,8) $C_{15}H_{10}O_{10}$.

Anhydroverbindung, Trioxyfluorondicarbonsäure $C_{15}H_8O_9$ = [Strukturformel: HO_2C, CO_2H, CH, O:, OH, O, OH, OH]

B. Bei der Einwirkung von nitroser Schwefelsäure auf die schwer lösliche, krystallinische Methylendigallussäure (Spl. Bd. II, S. 1228) (Möhlau, Kahl, *B.* **31**, 267). — Violettes, krystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich. Löslich in conc. Schwefelsäure mit gelbrother, in kohlensauren, essigsauren und borsauren Alkalien mit violetter, in Aetzalkalien mit grünlichblauer Farbe. Liefert mit Metalloxyden schwer lösliche blaue bis grünlichblaue Lacke. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht eine Acetylverbindung $C_{23}H_{16}O_{13}$ (s. Tetraacetyloxymethylendigallussäureanhydrid, Spl. Bd. II, S. 1231), beim Kochen mit Benzoylchlorid bildet sich eine Verbindung $C_{86}H_{46}O_{25}$ (Prismen aus Alkohol, die bei 250,5—252,5° zu einem rothen Oel schmelzen; ziemlich löslich in Benzol, schwer in Aether, ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Aceton und $CHCl_3$). Bei der Reduction mit Traubenzucker in Na_2CO_3-Lösung wird Tetraoxyxanthendicarbonsäure (Spl. Bd. II, S. 1228) erhalten.

8. 2,3,6,7-Tetraoxy-9-Dioxy-o-carboxyphenyl-Xanthydrol $C_{20}H_{14}O_{10}$.

Anhydroverbindung des 2,3,6,7-Tetraoxy-9-Dimethoxy-o-carboxyphenyl-Xanthydrols, Dimethoxydioxyfluoresceïn $C_{22}H_{16}O_9$ = [Strukturformel: $C_6H_2(O.CH_3)_2.CO_2H$ an C; HO, O:, OH, OH, O]

B. Durch 4-stdg. Erhitzen von 4 g Hemipinsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1160) mit 5,2 g Oxyhydrochinon (Spl. Bd. II, S. 613) auf 200° (Liebermann, Wölbling, *B.* **35**, 1785). — Hellrothes Pulver (aus Alkohol + Wasser). Unlöslich in Benzol.

D. Ketoverbindungen der dreikernigen Pyrankörper und deren Hydroxylderivate.

I. Monoketoverbindungen.

1. Verbindungen $C_{13}H_8O_2$.

1) ***Xanthon*** $C_6H_4<^{CO}_{O}>C_6H_4$ und Derivate *s. Hptw. Bd. III, S. 195—197 und Spl. Bd. III, S. 154.*

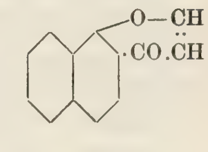
Oxyxanthone $C_{13}H_8O_3$ = $HO.C_6H_3<^{O}_{CO}>C_6H_4$ *s. Hptw. Bd. III, S. 200—201 und Spl. Bd. III, S. 155.*

Dioxyxanthone $C_{13}H_8O_4$ = $(HO)_2C_{13}H_6O_2$ *s. Hptw. Bd. III, S, 204—206 und Spl. Bd. III, S. 157—158.*

Trioxyxanthon $C_{13}H_8O_5 = (HO)_3C_{13}H_5O_2$ *s. Hptw. Bd. III, S. 209—210.*

Xanthion $C_{13}H_8OS = C_6H_4<{CS \atop O}>C_6H_4$ *s. S. 159.*

2) ***α-Naphtochromon:***



B. Durch Erhitzen der α-Naphtochromoncarbonsäure (S. 572) über den Schmelzpunkt (v. Kostanecki, Froemsdorff, *B.* **35**, 860). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die an der Luft zu Pulver zerfallen. Die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt intensiv blaugrün. Wird von siedender Natriumäthylatlösung in 2-Acetonaphtol(1) (S. 142) und Ameisensäure gespalten.

2. Methylxanthon $C_{14}H_{10}O_2 = CH_3.C_6H_3<{O \atop CO}>C_6H_4$. *s. Hptw. Bd. III, S. 212—213, 215—216.*

Methyl-Oxyxanthon $C_{14}H_{10}O_3$ *s. Hptw. Bd. III, S. 212, 213, 216.*

Methyl-Dioxyxanthon $C_{14}H_{10}O_4$ *s.* **Methyleuxanthon,** *Hptw. Bd. III, S. 216.*

3. Dimethylxanthon $C_{15}H_{12}O_2$ *s. Hptw. Bd. III, S. 232, 234 u. Spl. Bd. III, S. 172.*

Dimethyl-Oxyxanthon $C_{15}H_{12}O_3$ *s. Hptw. Bd. III, S. 233, 234.*

4. α-Naphtoflavon $C_{19}H_{12}O_2 =$ [Strukturformel: Naphtalinring mit O—C.C₆H₅ / ·CO.CH]

B. Aus dem 2[2³-Phenyl-2²,2³-dibrompropanoyl]-1-Acetoxynaphtalin (S. 196) durch 30%ige Kalilauge (v. Kostanecki, *B.* **31**, 707). — Blättchen. Schmelzp.: 154—156°. Beim Kochen mit Natriumalkoholat zerfällt es in 2-Acetonaphtol(1) (S. 142) und Benzoësäure.

2′-Aethoxy-α-Naphtoflavon $C_{21}H_{16}O_3 = C_{10}H_6<{O—C—C_6H_4(O.C_2H_5) \atop CO.CH}$. *B.* Durch Schütteln von in Alkohol suspendirtem 2[2³-o-Aethoxyphenyl-2²,2³-Dibrompropanoyl]-1-Acetoxynaphtalin mit starker Kalilauge (Alperin, v. Kostanecki, *B.* **32**, 1038). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 160°. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle orange und giebt eine hellorangefarbene, intensiv grün fluorescirende Lösung. Durch Kochen mit Natriumäthylat entstehen Acetonaphtol und Salicylsäure.

4′-Oxy-α-Naphtoflavon $C_{19}H_{12}O_3 = C_{10}H_6<{O—C—C_6H_4.OH \atop CO.CH}$. *B.* Durch Kochen des 4′-Methoxy-Naphtoflavons (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (Keller, v. K., *B.* **32**, 1036). — Nädelchen (aus viel Eisessig). Schmelzp.: 315—316°. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle gelb und liefert eine gelbliche, stark hellgrün fluorescirende Lösung. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe.

4′-Methoxy-α-Naphtoflavon $C_{20}H_{14}O_3 = C_{19}H_{11}O_2(O.CH_3)$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf p-Methoxyphenyldibromäthyl-Acetoxynaphtylketon (K., v. K., *B.* 32, 1035). — Hellgelbe Nadeln (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 181°. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle orange und giebt eine gelbe, grün fluorescirende Lösung. Durch Spaltung mit Natriumäthylat entstehen 2-Acetonaphtol(1) und Anissäure.

4′-Acetoxy-α-Naphtoflavon $C_{21}H_{14}O_4 = C_{19}H_{11}O_2(O.CO.CH_3)$. Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). Schmelzp.: 215° (K., v. K., *B.* **32**, 1037).

Methylen-3′,4′-dioxy-α-Naphtoflavon $C_{20}H_{12}O_4 = C_{10}H_6<{O—C.C_6H_3:O_2:CH_2 \atop CO.CH}$.

B. Aus dem Methylen-m,p-dioxyphenyldibromäthyl-Acetoxynaphtylketon in Alkohol durch Schütteln mit Kalilauge (v. Kostanecki, *B.* **31**, 709). — Nadeln. Schmelzp.: 253—254°. Mit conc. Schwefelsäure geben die Kryställchen eine gelbe Lösung mit grünlicher Fluorescenz, die bald verschwindet. Durch Spaltung mit kochender Natriumäthylatlösung entstehen 2-Acetonaphtol(1) und Piperonylsäure.

2. Polyketoverbindungen.

Ketoderivate des Oktohydroxanthens entstehen durch Einwirkung von Eisessig, Essigsäureanhydrid, conc. Schwefelsäure auf Alkylidenbisdihydroresorcine bezw. beim Schmelzen derselben:

$$\begin{array}{l} H_2C\langle{}^{CO}\rangle C \quad CH_2 \quad CO \\ \text{(Strukturformel)} \end{array}$$

$H_2C(CO)C(CH_2)CH(CO)CH_2$ / $H_2C(CH_2)C.OH \; CO(CH_2)CH_2$ $= H_2O +$ $H_2C(CO)C(CH_2)C(CO)CH_2$ / $H_2C(CH_2)C—O—C(CH_2)CH_2$

(VORLÄNDER, *A.* **309**, 350). Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak gehen sie in die entsprechenden Hydroacridinderivate über.

1. Oktohydroxanthendion $C_{13}H_{14}O_3 = \frac{CH_2.CO\,.\,C.CH_2.C.CO\,.\,CH_2}{CH_2.CH_2.C \;\; O \;\; C.CH_2.CH_2}$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Methylenbisdihydroresorcin mit Acetanhydrid (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* **30**, 1802; *A.* **309**, 359). — Prismen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 163°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Wasser. Geht bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 130° zum grössten Theil wieder in Methylenbisdihydroresorcin über. Durch Einwirkung von alkoholischem oder wässerigem Ammoniak entsteht Dekahydroacridindion.

Hydroxylaminderivat $C_{13}H_{17}O_3N_3$. *B.* Beim Kochen des Oktohydroxanthendions mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung und Zersetzen des Chlorhydrats mittels Soda (V., K., *A.* **309**, 360). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: ca. 300°. Kaum löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, löslich in Eisessig.

2. Tetramethyloktohydroxanthendion $C_{17}H_{22}O_3 =$

$\frac{CH_2.CO\,.\,C.CH_2.C.CO\,.\,CH_2}{(CH_3)_2C—CH_2.C \text{-} O \;\; C.CH_2.C(CH_3)_2}$. *B.* Aus Methylenbisdimethyldihydroresorcin durch mehrstündiges Erwärmen im Wasserbade oder Kochen mit Acetanhydrid (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 372). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°.

3. Pentamethyloktohydroxanthendion $C_{18}H_{24}O_3 =$

$\frac{CH_2.CO\,.\,C.CH(CH_3).C.CO\,.\,CH_2}{(CH_3)_2C—CH_2.C—O—C.CH_2.C(CH_3)_2}$. *B.* Man erhitzt 0,8 g Acetaldehyd, 5 g Dimethyldihydroresorcin und 10 ccm Eisessig 8 Stunden im Wasserbade (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 373). — Tafeln oder sechsseitige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

4. Verbindungen $C_{19}H_{26}O_3$.

1) ***Aethyltetramethyloktohydroxanthendion***

$\frac{CH_2.CO\,.\,C.CH(C_2H_5).C.CO\,.\,CH_2}{(CH_3)_2C—CH_2.C—O—C.CH_2.C(CH_3)_2}$. *B.* Aus Propionaldehyd, Dimethyldihydroresorcin und Eisessig durch mehrstündiges Erwärmen im Wasserbade (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 373). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 139°.

2) ***Hexamethyloktohydroxanthendion*** $\frac{CH_2.CO\,.\,C.C(CH_3)_2.C.CO\,.\,CH_2}{(CH_3)_2C—CH_2.C—O—C.CH_2.C(CH_3)_2}$.

B. Man erhitzt 5 g Dimethyldihydroresorcin, 20 ccm Aceton, 20 ccm Eisessig und 4 ccm Acetanhydrid im Rohre auf 100° (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 374). — Krystalle (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 245°. Bleibt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° fast unverändert.

5. Phenyloktohydroxanthendion $C_{19}H_{18}O_3 = \frac{CH_2.CO\,.\,C.CH(C_6H_5).C.CO\,.\,CH_2}{CH_2.CH_2.C—O—C.CH_2.CH_2}$. *B.* Beim Erwärmen von Benzalbisdihydroresorcin mit Eisessig oder Acetanhydrid (VORLÄNDER, STRAUSS, *A.* **309**, 375). Man erhitzt ein Gemisch von 68 g Dihydroresorcin, 34 g Benzaldehyd und 150 ccm Eisessig 8 Stunden im Wasserbade (V., ST.). — Weisse Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 255°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100—125° in Phenyldekahydroacridindion über.

p-Nitrophenyloktohydroxanthendion $C_{19}H_{17}O_5N = NO_2.C_6H_4.C_{13}H_{13}O_3$. *B.* Durch Erwärmen eines Gemisches von p-Nitrobenzaldehyd, Dihydroresorcin und Eisessig (V., ST., *A.* **309**, 376). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 246° (unter Bräunung).

6. Phenyltetramethyloktohydroxanthendion $C_{23}H_{26}O_3$ =
$CH_2.CO.C.CH(C_6H_5).C.CO.CH_2$
$(CH_3)_2C\ \ CH_2.C—O—C.CH_2.C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Benzalbisdimethyldihydroresorcin mit Acetanhydrid (VORLÄNDER, STRAUSS, *A.* **309**, 379). Man erhitzt ein Gemisch von Dimethyldihydroresorcin, Benzaldehyd und Eisessig mehrere Stunden im Wasserbade (V., ST.). — Schmelzp.: 200°.

7. Diphenyloktohydroxanthendion $C_{25}H_{22}O_3$ = $CH_2.CO.C.CH_2.C.CO.CH_2$ / $(C_6H_5)CH.CH_2.C—O—C.CH_2.CH(C_6H_5)$. *B.* Beim Erhitzen von Methylenbisphenyldihydroresorcin mit Eisessig im Wasserbade (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 371). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 225—226°.

8. Cumyltetramethyloktohydroxanthendion $C_{26}H_{32}O_3$ =
$CH_2.CO.C.CH(C_6H_4.C_3H_7).C.CO.CH_2$
$(CH_3)_2C—CH_2—C—O—C.CH_2.C(CH_3)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen eines Gemisches aus Dimethyldihydroresorcin, Cuminaldehyd und Eisessig (VORLÄNDER, STRAUSS, *A.* **309**, 380). — Schmelzp.: gegen 173°.

9. Triphenyloktohydroxanthendion $C_{31}H_{26}O_3$ =
$CH_2.CO.C.CH(C_6H_5).C.CO.CH_2$
$(C_6H_5)CH.CH_2.C—O—C.CH_2.CH(C_6H_5)$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch von Phenyldihydroresorcin, Benzaldehyd und Eisessig oder Acetanhydrid 6 Stunden im Wasserbade (VORLÄNDER, STRAUSS, *A.* **309**, 381; vgl. V., ERIG, *A.* **294**, 310). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 230°. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° Triphenyldekahydroacridindion.

10. Bisnaphtaronyliden $C_{24}H_{12}O_4$ = $C_{10}H_6<^{CO}_{O}>C:C<^{CO}_{O}>C_{10}H_6$. *B.* Aus Chlorfumarsäureäthylester (1 Mol.) in Toluollösung und α-Naphtolnatrium (1 Mol.) durch Erhitzen, neben α-Naphtoxyfumarsäureäthylester und Naphtaronylidenessigsäureäthylester (S. 572) (RUHEMANN, *Soc.* **81**, 423). — Orangefarbene Nadeln aus Nitrobenzol. Schmilzt nicht bis 335°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln und kaltem Alkali, löslich in heissem Nitrobenzol mit dunkelrother Farbe und tiefgrüner Fluorescenz und in heissem Alkali. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist roth. Wasser fällt aus ihr eine gelbliche Substanz, wahrscheinlich eine Sulfonsäure.

Tetranitrobisnaphtaronyliden $C_{24}H_8O_{12}N_4$ = $C_{24}H_8O_4(NO_2)_4$. *B.* Aus Bisnaphtaronyliden und rauchender Salpetersäure (R., *Soc.* **81**, 424). — Gelblichbraune Prismen aus Nitrobenzol. Schmilzt nicht bis 325°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

XXd. Vierkernige Pyranverbindungen.

I. Hydroxylverbindungen.

Ein **Trioxy-Phenhydrindopyranol** $C_{16}H_{14}O_5$ = Formel I (s. u.) *ist nach* PERKIN (*Soc.* **81**, 225) *das Brasilin, vgl. S. 478.*

Formel I.

HO·C₆H₃

Formel II.

Als **Tetraoxy-Phenhydrindopyranol** $C_{16}H_{14}O_6$ = Formel II (s. o.) *ist nach* PERKIN, YATES (*Soc.* **81**, 235) *das Hämatoxylin* (*S. 489*) *zu betrachten.*

Pheno-1,2-Naphtoxanthydrol $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_4<^{CH(OH)}_{O}$ (Formelbild). *B.* Durch Reduction von Pheno-α-Naphtoxanthon (vgl. unten) in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Kalilauge (Werner, *B.* **34**, 3303). — Krystallisirt aus Ligroïn (unter partieller Umwandlung in Phenonaphtoxanthyloxyd?). — Löst sich in Mineralsäuren mit intensiv braungelber Farbe unter Bildung von Phenylen-Naphtylencarboxoniumsalzen $C_6H_4<^{CH-}_{O(X)}\geqslant C_{10}H_6$; von letzteren lässt sich das rothbraune $FeCl_3$-Doppelsalz $C_{17}H_{11}OCl.FeCl_3$, aus der salzsauren Lösung quantitativ durch $FeCl_3$ fällen. Das Perbromid bildet braune Flocken.

2. Ketoverbindungen.

Phenonaphtoxanthone $C_{17}H_{10}O_2 = C_6H_4<^{O}_{CO}>C_{10}H_6$ *und* Oxy-Phenonaphtoxanthone *s. Hptw. Bd. III, S. 256.*

Tolunaphtoxanthon, 2'-Methyl-2,3-Phenonaphtoxanthon $C_{18}H_{12}O_2 =$ (Formelbild mit Bezifferung 1–8, 1'–4', O, CO, ·CH_3 in 2'). *B.* Aus 3-Oxynaphtoësäure(2)-p-Kresolester analog dem γ-Dinaphtoxanthon (S. 201) (Strohbach, *B.* **34**, 4146). — Schwachgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 158—159°. Leicht löslich in Methyl-, Aethyl-Alkohol, Eisessig u. s. w. mit blaugrüner Fluorescenz, in Benzol mit geringer Fluorescenz.

XXe. Fünfkernige Pyranverbindungen.

1. Stammkerne.

1. Dinaphtoxanthene $C_{21}H_{14}O = CH_2<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1006.*

Chlordinaphtoxanthen $C_{21}H_{13}OCl = Cl.CH<(C_{10}H_6)_2>O$ (β). *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf Dinaphtoxanthen (Fosse, *C. r.* **133**, 102; *Bl.* [3] **27**, 513). Durch Erhitzen von Bisdinaphtoxanthylamin (S. 586) mit Salzsäure (F., *C. r.* **133**, 102). Aus dem Dinaphtoxanthydrol (S. 586) durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure (Rousseau; vgl. F., *C. r.* **133**, 237). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 150°. Liefert mit siedendem Alkohol unter Bildung von HCl und Acetaldehyd das Dinaphtoxanthen. — $2C_{21}H_{13}OCl + PtCl_4$.

Bromdinaphtoxanthen $C_{21}H_{13}OBr = Br.CH<(C_{10}H_6)_2>O$ (β) $= CH<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O.Br$(?) (Dinaphtoxanthoniumbromid, vgl. F., *C. r.* **133**, 1218). *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Brom und Dinaphtoxanthen, gelöst in Bromoform (F., *C. r.* **133**, 101). Durch Erhitzen von Bisdinaphtoxanthylamin (S. 586) mit Bromwasserstoffsäure (F.). Aus Dinaphtoxanthydrol (S. 586) durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (Rousseau, vgl. F., *C. r.* **133**, 236). Durch Einwirkung von Brom auf Mesooxynaphtyldinaphtoxanthen (vgl. S. 588) neben 1-Bromnaphtol(2) (F., *C. r.* **134**, 905). — Rothe, grün reflectirende Prismen aus Eisessig, Krystalleisessig enthaltend. Schmelzp.: 218—220°. Leicht löslich in der Hitze in den verdünnten, schwer in den conc. Halogenwasserstoffsäuren. Krystallisirt aus Bromwasserstoffsäure in goldrothen Nadeln, die Krystallwasser und Krystall-HBr enthalten. Wird durch siedenden Alkohol analog dem Chlordinaphtoxanthen (s. o.) zersetzt. Liefert bei der Einwirkung von NH_3 in alkoholischer oder wässeriger Lösung Bisdinaphtoxanthylamin. Verbindet sich mit $HgCl_2$, $HgBr_2$, $PtCl_4$. Durch Einwirkung von Brom entsteht Dinaphtoxanthoniumtribromid (s. u.). Bildet mit Essigsäure eine Molekularverbindung von der Zusammensetzung $C_{21}H_{13}OBr + C_2H_4O_2$ (F., *Bl.* [3] **27**, 512). Reagirt mit Zn unter Bildung von Bisdinaphtoxanthen.

Dinaphtoxanthoniumtribromid $C_{21}H_{13}OBr_3 = C_{10}H_6\overset{Br}{\underset{Br}{<}}\overset{Br\ \ H}{\underset{O}{C}}\underset{Br}{>}C_{10}H_6$. *B.* Durch Einwirkung von 2 At.-Gew. Brom auf Bromdinaphtoxanthen (s. o.) oder von 3 At.-Gew. Brom

auf die wässerige, essigsaure Lösung von Dinaphtoxanthen (F., *C. r.* **134**, 178; *Bl.* [3] **27**, 518; vgl. R., *A. ch.* [5] **28**, 165). — Carminrother Niederschlag. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Dinaphtoxanthen.

Dinaphtoxanthoniumtrijodid $C_{21}H_{13}OJ_3 = CHJ<\substack{C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6}>OJ_2$. *B.* Durch Einwirkung von Jod auf eine Lösung des Dinaphtoxanthens in heissem Benzol (F., *C. r.* **134**, 179; *Bl.* [3] **27**, 519; vgl. auch R., *A. ch.* [5] **28**, 172). — Rothe Krystalle mit grünem Reflex. Bei Einwirkung von siedendem Alkohol entsteht Dinaphtoxanthen.

Bisdinaphtoxanthylamin $C_{42}H_{27}O_2N = O<(C_{10}H_6)_2>CH.NH.CH<(C_{10}H_6)_2>O$. *B.* Durch Behandlung von Bromdinaphtoxanthen (S. 585) mit NH_3 in alkoholischer oder wässeriger Lösung (Fosse, *C. r.* **133**, 102, 639; vgl. Rousseau, *A. ch.* [5] **28**, 184). — Weisse Krystalle (aus Benzol oder Chloroform). Schmelzp.: ca. 235° (unter Zersetzung) (F., *Bl.* [3] **27**, 523). Wird durch HBr in NH_4Br und Bromdinaphtoxanthen, durch HCl in NH_4Cl und Chlordinaphtoxanthen (S. 585) gespalten.

2. Mesomethyldinaphtoxanthen $C_{22}H_{16}O = CH_3.CH<\substack{C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6}>O$ und Derivate *s. Hptw. Bd. II, S. 1007 sub 3.*

3. Mesodimethyldinaphtoxanthen $C_{23}H_{18}O = (CH_3)_2C<\substack{C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6}>O$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1008, Z. 26 v. o. („α-Oxydinaphtylendimethylmethan“).*

4. Mesophenyldinaphtoxanthen $C_{27}H_{18}O = C_6H_5.CH<\substack{C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6}>O$ *und Derivate, s. Hptw. Bd. II, S. 1009 und Spl. Bd. II, S. 611 sub Benzaldi-β-Naphtol*

5. Meso-p-Cumyldinaphtoxanthen $C_{30}H_{24}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH<\substack{C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6}>O$. *B.* Aus Cuminol (S. 43) und *β*-Naphtol in Eisessiglösung bei 190—200° (Rogow, *B.* **33**, 3537). — Täfelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 238°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Ligroïn.

6. Bisdinaphtoxanthyl $C_{42}H_{26}O_2 = O<\substack{C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6}>CH.CH<\substack{C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6}>O$. *B.* Aus Bromdinaphtoxanthen (S. 585) und Zinkstaub in essigsaurer Lösung (Fosse, *Bl.* [3] **27**, 527) — Farblose Prismen (aus siedendem Benzol). Schmelzp.: ca. 300°.

Bisdinaphtoxanthyldisulfonsäure $C_{42}H_{26}O_8S_2 = O<\substack{C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6}>C(SO_3H).C(SO_3H)<\substack{C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6}>O$. *B.* Ihre Salze entstehen beim Verreiben der Bidinaphtoxanthoxoniumsalze (S. 588) mit $NaHSO_3$- bezw. $KHSO_3$-Lösung (Werner, *A.* **322**, 349). — Die Salze werden beim Erhitzen braunroth und nehmen Cantharidenglanz an, werden aber durch Wasser wieder farblos. Bei Einwirkung von Mineralsäuren entstehen durch Ersatz der Sulfonsäurereste wieder gefärbte Salze. — $Na_2.C_{42}H_{24}O_8S_2$. Weisse Nadeln oder monokline Tafeln (aus heissem Wasser). Geht bei Behandlung mit conc. KNO_2-Lösung über in $K_2.C_{42}H_{24}O_8S_2 + 10H_2O$, perlmutterglänzende Blättchen (aus heisser, conc., wässeriger Lösung). Die bei 100° getrockneten Alkalisalze sind kupferroth.

7. Bisdinaphtoxanthyliden $C_{42}H_{24}O_2 = O<\substack{C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6}>C:C<\substack{C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6}>O$. *B.* Durch Reduction der Bidinaphtoxanthoxoniumalkoholate oder des Bidinaphtoxanthoxoniumchlorids (S. 588) mit Zinkstaub und Eisessig (Werner, *A.* **322**, 349). — Weisse, an der Luft sich schwach rosa färbende Nädelchen (aus Benzol), die bei 270° sich zu zersetzen beginnen, ohne aber bis 300° zu schmelzen.

2. Hydroxylverbindungen.

1. Dinaphtoxanthydrol $C_{21}H_{14}O_2 = CH(OH)<\substack{C_{10}O_6 \\ C_{10}H_6}>O$ (wurde früher als Dinaphtylenglykol angesehen; vgl. Hptw. Bd. II, S. 1104). *B.* Entsteht neben anderen Producten bei der Einwirkung von $CHCl_3$ + Natronlauge auf *β*-Naphtol (Rousseau, *A. ch.* [5] **28**, 151; vgl. Fosse, *Bl.* [3] **27**, 502). Durch Behandeln von Bromdinaphtoxanthen (S. 585) mit alkoholischer Kalilauge (F., *C. r.* **133**, 880). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 145°.

Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol. Beim Erhitzen mit HBr + Alkohol entsteht Dinaphtoxanthen. Warme, rauchende Bromwasserstoffsäure verwandelt in Bromdinaphtoxanthen. Liefert mit H_2SO_4 einen sauren Schwefelsäureester (s. u.) (F., *Bl.* [3] **27**, 520). — Pikrat. Rother Niederschlag. Schmelzp.: 205—211° (F., *Bl.* [3] **27**, 508).

Bisdinaphtoxanthyloxyd $C_{42}H_{26}O_3 = O<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>CH.O.CH<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$. *B.* Bei längerem Schmelzen von Dinaphtoxanthydrol (F., *C. r.* **133**, 880). — Schmelzp.: 250°. Wird durch Essigsäureanhydrid in das Acetat des Dinaphtoxanthydrols (s. u.) übergeführt (F., *Bl.* [3] **27**, 507).

Salpetersäureester s. *Hptw. Bd. II, S. 1105, Z. 1—8 v. o.*

Saurer Schwefelsäureester des Dinaphtoxanthydrols $C_{21}H_{14}O_5S + H_2SO_4 + H_2O = SO_4H.O<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>CH + H_2SO_4 + H_2O$. *B.* Aus Dinaphtoxanthydrol und H_2SO_4 bei 100° (Fosse, *Bl.* [3] **27**, 520). — Rothe Nadeln mit goldgelbem Reflex.

Acetat des Dinaphtoxanthydrols $C_{23}H_{16}O_3 = C_2H_3O.O.CH<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dinaphtoxanthydrol oder Bisdinaphtoxanthyloxyd (s. o.) (F., *C. r.* **134**, 664; *Bl.* [3] **27**, 505). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 194°.

2. Verbindungen $C_{27}H_{18}O_2$.

1) ***Mesophenyl-Dinaphtoxanthydrol, Mesophenyl-Dinaphtylencarboxoniumhydroxyd*** $C_{10}H_6<^{C(C_6H_5)(OH)}_{O(\beta)}>C_{10}H_6 = C_{10}H_6\ll^{C(C_6H_5)}_{O(OH)}>C_{10}H_6$. Chlorid $C_{27}H_{17}OCl = C_{10}H_6\ll^{C(C_6H_5)}_{O(Cl)}>C_{10}H_6$. *B.* Durch Oxydation von Benzaldi-β-Naphtol-Anhydrid (Spl. Bd. II, S. 611) in essigsaurer Lösung mit Braunstein und Salzsäure (Werner, *B.* **34**, 3304). — $FeCl_3$-Doppelsalz $C_{27}H_{17}OCl.FeCl_3$. Orangefarbene, cantharidenglänzende Nadeln aus Eisessig. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aceton mit rothgelber Farbe. Aus der Acetonlösung fällt Wasser Bis-ms-phenyldinaphtoxanthydryläther (s. u.). Durch Erwärmen mit Alkohol bildet sich der Aethyläther des ms-Phenyl-Dinaphtoxanthydrols (s. u.). — Perbromid des Bromids $C_{27}H_{17}OBr_3 = C_{10}H_6\ll^{C(C_6H_5)}_{O(Br)}>C_{10}H_6$ (Br=Br). *B.* Durch Einleiten von Bromdämpfen in eine mit Bromwasserstoffsäure versetzte Lösung von Bis-ms-phenyldinaphtoxanthydryläther in Eisessig (W., *B.* **34**, 3306). Goldschimmernde Blättchen. Schwer löslich.

Aethyläther des ms-Phenyl-Dinaphtoxanthydrols $C_{29}H_{22}O_2 = C_{10}H_6<^{C(C_6H_5)(O.C_2H_5)}_{O}>C_{10}H_6$. *B.* Durch Erwärmen des $FeCl_3$-Doppelsalzes vom ms-Phenyl-Dinaphtylencarboxoniumchlorid (s. o.) mit absolutem Alkohol (W., *B.* **34**, 3306). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 218—219°.

Bis-ms-phenyldinaphtoxanthydryläther $C_{54}H_{34}O_3 = \left[O<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>C.C_6H_5\right]_2O$. *B.* Durch Zufügen von Wasser zu einer Acetonlösung des $FeCl_3$-Doppelsalzes vom ms-Phenyl-Dinaphtylencarboxoniumchlorid (s. o.) (W., *B.* **34**, 3305). — Nädelchen. Schmelzp.: 248° (unter Bräunung). Auf Zusatz von Säuren zur Eisessiglösung des Oxyds entstehen ms-Phenyl-Dinaphtylencarboxoniumsalze.

2) ***Meso-o-oxyphenyl-Dinaphtoxanthen*** $C_{27}H_{18}O_2 = (OH)C_6H_4>CH<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$. *B.* Aus Salicylaldehyd (S. 49) und β-Naphtol in Eisessiglösung bei 190—200° (Rogow, *B.* **33**, 3538). — Stäbchen aus Eisessig. Schmelzp.: 208°. Schwer löslich in Alkohol.

3) ***Meso-p-oxyphenyl-Dinaphtoxanthen*** $HO\cdot C_6H_4>CH<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$. **Methyläther** $C_{28}H_{20}O_2 = C_{27}H_{17}O_2.CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd (S. 59) und β-Naphtol in Eisessiglösung bei 190—200° (Rogow, *B.* **33**, 3537). — Sechskantige Tafeln aus Eisessig. Schmelzp.: 208°.

3. Mesooxynaphtyl-Dinaphtoxanthen, Anhydrid des Tris-β-oxynaphtylmethans

$C_{31}H_{20}O_2 = HO.C_{10}H_6.CH<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$ *s. Spl. Bd. II, S. 628.*

4. Meso-m,p-dioxyphenyl-Dinaphtoxanthen $C_{27}H_{18}O_3 = HO\cdot C_6H_3(HO)\cdot CH<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$.

m-Methyläther $C_{28}H_{20}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3O)\cdot CH<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$. *B.* Man erhitzt 6 g β-Naphtol, 3 g Vanillin (S. 72) und 6 ccm Eisessig 10 Stunden im Rohre auf 190—200° (Rogow, *B.* **33**, 3536). — Mikroskopische Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 211°. Schwer löslich in Ligroïn und Aether, sonst leicht löslich.

Methylenäther $C_{28}H_{18}O_3 = CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3\cdot CH<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$. *B.* Aus Piperonal (S. 75) und β-Naphtol beim Erhitzen mit Eisessig auf 190—200° (R., *B.* **33**, 3536). — Sechskantige Täfelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 237°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

5. 4,4′-Dioxy-1,2,1′,2′-Dinaphtoxanthydrol $C_{21}H_{14}O_4$ = Formel I (s. u.).

Formel I. Formel II.

Anhydroverbindung, Formaldehydoxynaphtofluoron $C_{21}H_{12}O_3$ = Formel II (s. o.). *B.* Beim Lösen von Methylendinaphtoresorcin in conc. Schwefelsäure (Kahl, *B.* **31**, 147). — Dunkelgelbes oder braunes, körnigkrystallinisches Pulver aus Eisessig. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Aceton und Benzol. Die gelbe Lösung in Eisessig fluorescirt grün. In kohlensauren und ätzenden Alkalien mit gelbrother Farbe und starker gelbgrüner Fluorescenz, in conc. Schwefelsäure mit röthlichgelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz löslich.

6. Bidinaphtoxanthydrol $C_{42}H_{26}O_4 = O<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>C(OH)-C(OH)<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O = HO.O<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>C.C<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O.OH$.

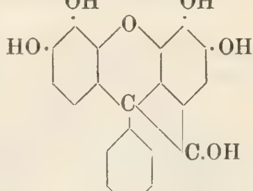
Bidinaphtoxanthoxonium-Chlorid $C_{42}H_{24}O_2Cl_2 + HCl + 4H_2O = Cl\left(O<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>C.C<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O\right)Cl + HCl + 4H_2O$. *B.* Aus Chloraldi-β-Naphtolanhydrid durch Oxydation mittels MnO_2 + HCl in Eisessiglösung (Werner, *A.* **322**, 347). Rothe Krystalle mit starkem grünen Oberflächenschimmer (aus kochender conc. Salzsäure).

Bidinaphtoxanthoxonium-Dimethylat $C_{44}H_{30}O_4 = H_3C.O\left(O<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>C.C<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O\right)O.CH_3$. *B.* Aus Bidinaphtoxanthoxoniumchlorid (s. o.) beim Kochen mit Methylalkohol oder aus Bidinaphtoxanthoxoniumdiäthylat (s. u.) beim Umkrystallisiren aus Methylalkohol (W., *A.* **322**, 348). — Bräunlich gefärbte, an den Kanten geriefte Krystalle (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 158°. Wird durch Mineralsäuren sofort in das Didinaphtoxanthoniumsalz zurückverwandelt. Durch Reduction mit Zinkstaub in Eisessig entsteht Bisdinaphtoxanthyliden (S. 586).

Diäthylat $C_{46}H_{34}O_4 = (C_2H_5.O)_2C_{42}H_{24}O_2$. *B.* Beim Lösen von Bidinaphtoxanthoxoniumchlorid (s. o.) in Aethylalkohol (W., *A.* **322**, 348). — Weisse Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 147°.

7. Coerulin $C_{20}H_{12}O_6$ =

s. Hptw. Bd. II, S. 2088 und Spl. Bd. II, S. 1222.



3. Carbonsäuren fünfkerniger Pyranverbindungen.

Naphtofluorane $C_{28}H_{16}O_3 = O(C_{10}H_6)_2C.C_6H_4.CO$ (O——) *s. Hptw. Bd. II, S. 1989 und Spl. Bd. II, S. 1157.*

4. Ketoverbindungen der fünfkernigen Pyranverbindungen.

Verbindungen $C_{20}H_{10}O_6$.

1) ***Coeruleïn*** = Formel I *s. Hptw. Bd. II, S. 2088 und Spl. Bd. II, S. 1222.*

2) ***Violeïn*** = Formel II. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen von Dioxyfluoresceïn mit 7—8 Thln. conc. Schwefelsäure auf 120° und Eingiessen der dunkelvioletten Lösung in Wasser (Thiele, Jäger, *B.* **34**, 2619). — Dunkles Pulver. Löslich mit violetter Farbe in viel Nitrobenzol, Eisessig oder Anilin. Bildet mit Alkalien indigoblaue Salze.

Formel I. Formel II.

Triacetat $C_{26}H_{16}O_9 = C_{20}H_7O_3(O.CO.CH_3)_3$. Dunkelbraunviolettes Pulver (aus Essigester + Aether). Leicht löslich mit rothvioletter Farbe in Eisessig, Aceton, Chloroform und Essigester, sehr wenig in Aether (Th., J., *B.* **34**, 2620).

Dinaphtoxanthone $C_{21}H_{12}O_2 = CO<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$ *s. Hptw. Bd. III, S. 262—263 und Spl. Bd. III, S. 201.*

Dixanthone $C_{20}H_{10}O_4 = C_6H_4<^{O}_{CO}>C_6H_2<^{O}_{CO}>C_6H_4$ *und Derivate s. Hptw. Bd. III, S. 306.*

Anhydrotrisdiketohydrinden $C_{27}H_{12}O_5 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C<^{C=C}_{C=C}>O$ (mit $CO.C_6H_4$ oben und unten) *s. S. 250.*

XXI. *Einkernige Thiophenkörper (*S. 737—768*).

A. *Thiophenkörper $C_nH_{2n-4}S$ (*S. 738—747*).

I. *Thiophen $C_4H_4S = \begin{matrix} CH-CH \\ CH.S.CH \end{matrix}$ (*S. 738—744*). *V.* In der Naphta von Grosnaja (Charitschkow, *Ж.* **31**, 655; *C.* **1899** II, 920). — *B.* Durch Erhitzen von Succindialdehyd mit 2 Thln. Phosphortrisulfid (Harries, *B.* **34**, 1496). — Specifisches Gewicht, Brechungsindices: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373. Bildet mit Benzol feste Lösungen; die entsprechend corrigirten Gefrierpunktserniedrigungen geben das normale Molekulargewicht (Beckmann, *Ph. Ch.* **22**, 611). Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilin-Lösung: Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 40, 52. Dielektricitätsconstante: Turner, *Ph. Ch.* **35**, 428. Elektrische Absorption des Stickstoffs durch Thiophen: Berthelot, *C. r.* **124**, 528. Wird durch Jodwasserstoffsäure bei 140° unter Bildung von H_2S, S und unter Verkohlung zersetzt (Klages, Liecke, *J. pr.* [2] **61**, 328). Giebt, mit Benzotrichlorid, (Spl. Bd. II, S. 27) in Gegenwart von $AlCl_3$ condensirt, Dithiënylphenylmethan (S. 596) (Nahke, *B.* **30**, 2043). Condensirt sich mit Aldehyden in Gegenwart von P_2O_5 zu Dithiënylkohlenwasserstoffen (N., *B.* **30**, 2037). Giebt mit Diacetyl (Spl. Bd. I, S. 530) Acetyl-α-Dithiënyläthan (S. 595) und mit Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235) Acetothiënon (S. 594) (N., *B.* **30**, 2040). — Ueber die *Quecksilberhaltigen Verbindungen des Thiophens (*S. 739*), vgl. Dimroth, *C.* **1901** I, 450; s. ferner Hptw. Bd. IV, S. 1713.

S. 739, Z. 4 v. o. statt: „β-Dithiënyl" lies: „α,α-Dithiënyl".

Thiophen wird aus Rohbenzol leicht durch Kochen mit Mercuriacetat- (-sulfat-, -nitrat-)lösung abgeschieden; nur unvollständig durch Mercurichlorid (D., *B.* **32**, 758 *C.* **1901** I, 454). Entfernung von Thiophen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen durch kleine Mengen $AlCl_3$: Soc. St. Denis, D.R.P. 79505; *Frdl.* **IV**, 31.

Thiophen giebt, in Petroleumätherlösung mit Thallin (Hptw. Bd. IV, S. 197) und Salpetersäure (D: 1,4) geschüttelt, intensive Violettfärbung, die durch Roth in Gelb übergeht und durch Wasserzusatz sofort verschwindet (Kreis, *Ch. Z.* **26**, 523).

Thiophenbestimmung im Handelsbenzol. Durch Kochen von thiophenhaltigem Benzol mit Hg-Acetat (D., *B.* **32**, 760) entsteht Thiophendimercurihydroxydmonoacetat $C_4H_2S(Hg.OH)(Hg.O.CO.CH_3)$ (Hptw. Bd. IV, S. 1713), welches beim Destilliren mit verdünnter Salzsäure quantitativ Thiophen abspaltet (D., *B.* **35**, 2035).

Verbindung mit o-Toluidinbromhydrat $7C_7H_9N.HBr + 2C_4H_4S$: Prokofjew, *Ж.* **29**, 90; *C.* **1897** I, 1028.

Indophenin (Condensationsproduct von Isatin mit Thiophen) *und Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 1617—1618.*

***α-Jodthiophen** C_4H_3JS (*S. 740*). *Darst.* Zu einem Gemisch von 40 g gelbem Quecksilberoxyd und 25 g Thiophen giebt man allmählich Jod und rectificirt das in Aether aufgenommene Product im Vacuum. Ausbeute: 64% der Theorie (Curtius, Thyssen, *J. pr.* [2] **65**, 5). — Kp_{15}: 73°. Im Dunkeln beständig.

*S. 741, Z. 27 v. o. statt: „G. **18**" lies: „B. **18**".*

α-Thiënylurethan $C_7H_9O_2NS = C_4H_3S.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus α-Thiophensäureazid (S. 592) durch siedenden Alkohol (Curtius, Thyssen, *J. pr.* [2] **65**, 16). — Nadeln. Schmelzp.: 48°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Wird durch Säuren vollkommen zersetzt, ohne Bildung von Aminothiophen (Hptw. Bd. III, S. 741).

Phenyl-α-Thiënylharnstoff $C_{11}H_{10}ON_2S = C_4H_3S.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus α-Thiophensäureazid (S. 592) und heissem Anilin (C., Th., *J. pr.* [2] **65**, 16). — Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 215° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Aether und Alkohol.

α,α-Dithiënylharnstoff $C_9H_8ON_2S_2 = (C_4H_3S.NH)_2CO$. *B.* Aus α-Thiophensäureazid (S. 592) durch viel warmes Wasser. Ausbeute: 35% (C., Th., *J. pr.* [2] **65**, 17). — Bräunliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 224°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in heissem Wasser.

*S. 742, Z. 15 v. o. statt: „B. **7**" lies: „B. **17**".*

S. 743, Z. 20 v. o. statt: „$C_4H_3Br_2OSO_2$" lies: „$C_4H_3O_2NBr_2S_2$".
S. 744, Z. 4 v. o. statt: „Thiophen" lies: „Nitrothiophen" und statt: „584" lies: „534".

S. 746, Z. 15 v. o. statt: „$C_6H_8Br_2$" lies: „$C_6H_8Br_2S$".

S. 747, Z. 10 v. u. statt: „$C_{12}H_{22}S$" lies: „$C_{13}H_{22}S$" und statt: „Jodmethylthiophen" lies: „Jodoktylthiophen".

B. *Sulfide $C_nH_{2n-12}S$ (*S. 747—748*).

I. *Phenylthiophene $C_{10}H_8S$ (*S. 747—748*).

2) ***3-(β)-Phenylthiophen*** $\begin{matrix} C_6H_5.C\text{——}CH \\ \ddot{}\quad\quad\ddot{} \\ CH.S.CH \end{matrix}$ (*S. 748*). Das im Hptw. hier aufgeführte Phenylthiophen von Möhlau und Berger ist wahrscheinlich ein Gemisch der α- und β-Verbindung (Bamberger, *B.* **30**, 370). *B.* Aus Thiophen (S. 589) und Nitrosoacetanilid (Spl. Bd. II, S. 170) in äusserst heftiger Reaction (B., *B.* **30**, 369). — Naphtalinähnliche Blättchen (aus Petroleumäther bezw. wasserhaltigem Eisessig). Schmelzp.: 90—90,5°. Kp: 254—260°. Leicht löslich, auch in Petroleumäther. Flüchtig mit Wasserdampf.

*S. 748, Z. 13 v. u. statt: „B. **22**" lies: „B. **20**".*

*S. 750, Z. 27 v. u. statt: „A. **135**" lies: „A. **153**".*

F. *Thiophenkörper $C_nH_{2n-10}S_2$ (*S. 751—752*).

*S. 751, Z. 17 v. o. statt: „α-α-**2,5-Dithiënyl**“ lies: „α-α-**2,2'-Dithiënyl**“.*
*S. 752, Z. 12 v. o. statt: „**3,4**-β,β-**Dithiënyl**“ lies: „β-β-**3,3'-Dithiënyl**“.*

3. *Verbindungen $C_{10}H_{10}S_2$ (*S. 752*).

1) ****1,1-Dithiënyläthan*** $(C_4H_3S)_2CH.CH_3$ (*S. 752*). *B.* Aus Thiophen (S. 589) und Paraldehyd (Spl. Bd. I, S. 471) oder Acetal (Spl. Bd. I, S. 472) in Gegenwart von P_2O_5 (NAHKE, *B.* **30**, 2038, 2041). — Gelbliches Oel. Kp: 270—280°. Leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol. Riecht schwach diphenylmethanartig.

Dithiënylmonochloräthan $C_{10}H_9ClS_2 = (C_4H_3S)_2CH.CH_2Cl$. *B.* Aus Thiophen (S. 589) und Chloracetal (Spl. Bd. I, S. 472) oder 1,2-Dichloräther (Spl. Bd. I, S. 109) in Gegenwart von P_2O_5 (NAHKE, *B.* **30**, 2041). — Geruchloses Oel. Kp_{22}: 180—181°. Geht, bei gewöhnlichem Druck destillirt, in 1,2-Dithiënyläthylen (s. u.) über.

Dithiënyldichloräthan $C_{10}H_8Cl_2S_2 = (C_4H_3S)_2CH.CHCl_2$. *B.* Aus Thiophen (S. 589) und Dichloracetal (Spl. Bd. I, S. 473) in Gegenwart von P_2O_5 (N., *B.* **30**, 2042). — Prismen. Schmelzp.: 32°. Kp_{18}: 190—195°. Wird von alkoholischer Kalilauge in Dithiënylmonochloräthylen (s. u.) übergeführt.

Dithiënylmonobromäthan $C_{10}H_9BrS_2 = (C_4H_3S)_2CH.CH_2Br$. *B.* Aus Thiophen (S. 589) und Monobromacetal (Hptw. Bd. I, S. 923) in Gegenwart von P_2O_5 (N., *B.* **30**, 2042). — Oel. Kp_{30}: 200—210° (unter theilweiser Abspaltung von HBr).

2) ***1,2-Dithiënyläthan*** $C_4H_3S.CH_2.CH_2.C_4H_3S$. **Dibromderivat, Thiophenstilbendibromid** $C_{10}H_8Br_2S_2 = C_4H_3S.CHBr.CHBr.C_4H_3S$. *B.* Aus 1,2-Dithiënyläthylen (s. u.) und Brom in ätherischer Lösung bei —10° (NAHKE, *B.* **30**, 2042). — Weisses, krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 128°.

4. 1,1-Dithiënylpropan $C_{11}H_{12}S_2 = (C_4H_3S)_2CH.CH_2.CH_3$.

B. Aus Thiophen (S. 589) und Propionaldehyd (Spl. Bd. I, S. 479) in Gegenwart von P_2O_5 (NAHKE, *B.* **30**, 2039). — Gelbliches Oel. Kp: ca. 290°.

5. 1,1-Dithiënylheptan $C_{15}H_{20}S_2 = (C_4H_3S)_2CH.(CH_2)_5.CH_3$.

B. Aus Thiophen (S. 589) und Oenanthaldehyd (Spl. Bd. I, S. 481) in Gegenwart von P_2O_5 (NAHKE, *B.* **30**, 2039). — Hellgelbes Oel. Kp: 200—203°. Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und heissem Alkohol.

Fα. Thiophenkörper $C_nH_{2n-12}S_2$.

Dithiënyläthylene $C_{10}H_8S_2$.

1) ***1,1-Dithiënyläthylen*** $(C_4H_3S)_2C:CH_2$. **Dithiënylmonochloräthylen** $C_{10}H_7ClS_2 = (C_4H_3S)_2C:CHCl$. *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf 1,1-Dithiënyldichloräthan (s. o.) (NAHKE, *B.* **30**, 2042). — Gelbliches Oel. Kp_{23}: 170—180°.

Dichlor- und Dibrom-Derivat *s. Hptw. Bd. III, S. 752, Z. 16 u. 8 v. u.*

2) ***1,2-Dithiënyläthylen*** $C_4H_3S.CH:CH.C_4H_3S$. *B.* Bei wiederholter Destillation von 1,1-Dithiënylmonochloräthan (s. o.) unter gewöhnlichem Druck (NAHKE, *B.* **30**, 2041). — Gelbliche Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 125°. Lässt sich unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren. Addirt Halogene.

Fβ. Thiophenkörper $C_nH_{2n-18}S_2$.

Phenyldithiënyl $C_{14}H_{10}S_2 = C_6H_5.C_4H_2S.C_4H_3S$ und **Dithiënylphenylmethan** $C_{15}H_{12}S_2 = (C_4H_3S)_2CH.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. III, S. 769 u. Spl. Bd. III, S. 596—597.*

Dithiënyl-m-Tolylmethan $C_{16}H_{14}S_2 = CH(C_4H_3S)_2.C_6H_4(CH_3)^3$. *B.* Aus Thiophen (S. 589) und m-Toluylsäurealdehyd (S. 39) in Gegenwart von P_2O_5 (NAHKE, *B.* **30**, 2038). — Hellgelbes Oel. Kp_{20}: 210—220°.

Fγ. Thiophenkörper $C_nH_{2n-16}S_3$.

Trithiënyl $C_{12}H_8S_3$ *s. Hptw. Bd. III, S. 769.*

Trithiënylmethan $C_{13}H_{10}S_3 = CH(C_4H_3S)_3$. *B.* Beim Zusatz von 2 Mol.-Gew. P_2O_5 zu 1 Mol.-Gew. Thiophenaldehyd (S. 594) und 2 Mol.-Gew. Thiophen (S. 589) in ätherischer Lösung und Erwärmen im Wasserbade (NAHKE, *B.* **30**, 2038). — Nadelbüschel aus Petroleumäther. Schmelzp.: 49—50°. Leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol.

Gα. Säuren $C_nH_{2n-2}O_2S$.

Tetrahydrothiophen-α-Carbonsäure $C_5H_8O_2S = S<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\ CH(CO_2H).CH_2\end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 756 und Spl. Bd. III, S. 593.*

H. *Säuren $C_nH_{2n-6}O_2S$ und $C_nH_{2n-8}O_2S$ (*S. 753—757*).

I. *Thiophencarbonsäuren $C_5H_4O_2S = C_4H_3S.CO_2H$ (*S. 753—756*).

1) **α-Säure* (*S. 753—754*). *Darst.* Aus Propiothiënon (5 g) (S. 595) in alkalischer Lösung durch $1\,^0/_0$ige Kaliumpermanganatlösung bei 30—40°. Ausbeute: 3 g (CURTIUS, THYSSEN, *J. pr.* [2] **65**, 6).

*Aethylester $C_7H_8O_2S = C_4H_3S.CO_2.C_2H_5$ (*S. 754*). *Darst.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende alkoholische Lösung der Säure (C., TH., *J. pr.* [2] **65**, 7). — Kp_{25}: 115°.

*Anilid $C_{11}H_9ONS = C_4H_3S.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 754*). *B.* Aus α-Thiophensäureazid (s. u.) und kaltem Anilin (CURTIUS, THYSSEN, *J. pr.* [2] **65**, 15). — Blättchen. Schmelzpunkt: 140°.

α-Thiophensäurehydrazid $C_5H_6ON_2S = C_4H_3S.CO.NH.NH_2$. *B.* Man trägt in siedendes Hydrazinhydrat (5 g) tropfenweise Thiophencarbonsäureester (10 g) (s. o.) ein und kocht längere Zeit. Ausbeute: bis $91\,^0/_0$ der Theorie (CURTIUS, THYSSEN, *J. pr.* [2] **65**, 7). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 136°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol, leicht in heissem Wasser und Benzol, sehr wenig in kaltem Aether und Ligroïn. 100 Thle. Wasser lösen bei 18—19° 2,5 Thle.. Wird durch siedende conc. Säuren und Alkalien hydrolysirt. — $C_5H_6ON_2S.HCl$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 247° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. — $Na.C_5H_5ON_2S$. Flockiger, gelber Niederschlag (durch alkoholisches Natriumäthylat und Aether). Zersetzt sich gegen 260°.

Thiophensäureacetylhydrazid $C_7H_8O_2N_2S = C_4H_3S.CO.NH.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus dem Hydrazid (s. o.) durch heisses Essigsäureanhydrid (C., TH., *J. pr.* [2] **65**, 11). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Thiophensäure-Benzoylhydrazid $C_{12}N_{10}O_2N_2S = C_4H_3S.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$. Schwammige Krystallmasse aus Alkohol. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Wasser und Ligroïn (C., TH., *J. pr.* [2] **65**, 12).

Acetessigester-Thiophensäurehydrazid $C_{11}H_{14}O_3N_2S = C_4H_3S.CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Schwammige Krystallmasse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in warmem Wasser und Aether (C., TH. *J. pr.* [2] **65**, 10).

Thiophensäure-Benzalhydrazid $C_{12}H_{10}ON_2S = C_4H_3S.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrazid (s. o.) und Benzaldehyd durch Schütteln mit Wasser (C., TH., *J. pr.* [2] **65**, 9). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 177°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Thiophensäure-o-Oxybenzalhydrazid $C_{12}H_{10}O_2N_2S = C_4H_3S.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 176°. Leicht löslich in absolutem Alkohol und siedendem Aether, unlöslich in Wasser und kaltem Aether (C., TH.).

Aceton-Thiophensäurehydrazid $C_8H_{10}ON_2S = C_4H_3S.CO.NH.N:C(CH_3)_2$. Krystalle (aus verdunstendem Alkohol). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und warmem Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Wird durch warmes Wasser, Säuren und Alkalien leicht gespalten (C., TH., *J. pr.* [2] **65**, 11).

Symm.-secundäres Dithiophensäurehydrazid $C_{10}H_8O_2N_2S_2 = C_4H_3S.CO.NH.NH.CO.C_4H_3S$. *B.* Aus Thiophencarbonsäurehydrazid (s. o.) in siedendem Alkohol mit alkoholischer Jodlösung (C., TH., *J. pr.* [2] **65**, 13). — Schwammige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 262°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aceton, schwer in siedendem Wasser, unlöslich in Benzol und Aether.

α-Thiophensäureazid $C_5H_3ON_3S = C_4H_3S.CO.N_3$. *B.* Aus salzsaurem Thiophencarbonsäurehydrazid (s. o.) durch wässerige Natriumnitrit-Lösung. Ausbeute: $93\,^0/_0$ der

Theorie (CURTIUS, THYSSEN, *J. pr.* [2] **65**, 14). — Blättrige, gelbe Krystallmasse. Greift die Schleimhäute stark an. Schmelzp.: 37° (ohne Verpuffung). Leicht löslich in Aether, ziemlich in Wasser.

***α*-Tetrahydrothiophensäure** $C_5H_8O_2S = C_4H_7S.CO_2H$ (*S. 756*). K = 0,0115 (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 313).

Methylthetin der *α*-Tetrahydrothiophencarbonsäure (vgl. oben) $C_6H_{12}O_3S = \frac{CH_3}{OH}>S<\frac{CH_2 \quad CH_2}{CH(CO_2H).CH_2}$. Zerfliessliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 105° (STRÖMHOLM, *B.* **33**, 839). — Chloromercurat $C_6H_{11}O_2ClS.6HgCl_2$ (ST., *B.* **31**, 2290, 2294). — Chloroplatinat $(C_6H_{11}O_2ClS)_2PtCl_4$. Asymmetrische Krystalle. Zersetzt sich bei etwa 190°. Ziemlich leicht löslich in Wasser (ST., *B.* **33**, 840). — Chloroaurat $C_6H_{11}O_2ClS.AuCl_3$. Hochgelbe Nädelchen. Zersetzt sich, schnell erhitzt, bei 170°. — Bromid $C_6H_{11}O_2BrS$. Wasserhelle, rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 128° (ST., *B.* **33**, 839). — Jodid. *B.* Aus *α*-Tetrahydrothiophencarbonsäure und 1 Mol.-Gew. CH_3J (ST., *B.* **33**, 839). Erstarrt allmählich zu einer weissen Masse.

Hα. Säure $C_nH_{2n-4}O_3S$.

***α*-Tetrahydrothiënyliden-*γ*-Oxybuttersäure** $C_8H_{12}O_3S = \frac{\overline{CH_2.CH_2.CH_2.C.S}}{HO.CH_2.CH_2.\ddot{C}.CO_2H}$.

***α*-Tetrahydrothiënyliden-*γ*-Sulfhydryl-Thiobuttersäure** $C_8H_{12}OS_3 = \frac{\overline{CH_2.CH_2.CH_2.CS}}{HS.CH_2.CH_2.\ddot{C}.CS.OH}$. *B.* Aus Trithiodibutolacton (s. u.) durch siedendes Barytwasser und Versetzen mit Säure (WEIGERT, *B.* **34**, 3398). — Gelbliches Oel. Leicht löslich in Aether. Verwandelt sich rasch in das Lacton zurück.

Dibenzoylderivat $C_{22}H_{20}O_3S_3 = C_8H_{10}OS_3(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalze der Säure $C_8H_{12}OS_3$ (s. o.) durch Benzoylchlorid (W., *B.* **34**, 3399). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 91—92°.

Tetrahydrothiënyliden-Dithiobutyrolacton, Trithiodibutolacton $C_8H_{10}S_3 = \frac{\overline{CH_2.CH_2.CH_2.C.S}}{\underline{S.CH_2.CH_2.\ddot{C}.CS}}$. *B.* Aus *γ*-Chlorbutyronitril (Spl. Bd. I, S. 805) durch siedendes alkoholisches Kaliumsulfhydrat. Ausbeute: bis 37% der Theorie (GABRIEL, *B.* **23**, 2491; WEIGERT, *B.* **34**, 3394). — Carminrothe, trikline (TIETZE) Prismen oder Platten aus Benzol. Schmelzp.: 116°. Geruch- und geschmacklos. Sehr leicht löslich in Chloroform und Wasser, leicht in heissem Alkohol. In conc. Mineralsäuren ohne Zersetzung löslich. Wird durch Oxydationsmittel unter Bildung von Schwefelsäure zersetzt. Liefert in Alkohol mit Zinnchlorid einen gelben, leicht löslichen, mit $HgCl_2$ einen gelben, mit $AgNO_3$ einen schmutziggelben Niederschlag. Giebt mit Halogenen in Chloroformlösung farbige Niederschläge. Addirt Brom- und Chlor-Essigsäure. Wird durch nascirenden Wasserstoff zu Bistetramethylensulfid (S. 596) reducirt. Siedendes Barytwasser spaltet zum Salz der unbeständigen *α*-Tetrahydrothiënyliden-*γ*-Sulfhydryl-Thiobuttersäure (s. o.), die bei der Destillation mit Wasserdampf in Sulfeton (S. 595) und eine Säure $C_8H_{14}O_4S_2$ (s. u.) übergeht. Wasserstoffsuperoxyd oxydirt zu einem Sulfoxyd (?) $C_8H_{10}OS_3$ (s. u.). Säurechloride wirken bei höherer Temperatur so ein, dass unter Wasserabspaltung Chloride von giftigen Basen entstehen, z. B.: $C_8H_{10}S_3 + C_6H_5.COCl = H_2O + C_{15}H_{13}S_3Cl$ (vgl. S. 594).

Säure $C_8H_{14}O_4S_2$. *B.* Beim Kochen von Trithiodibutolacton (s. o.) mit Baryt und Destilliren der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit mit Wasserdampf. Scheidet sich aus der sauren Flüssigkeit neben rothem Harz ab (W., *B.* **34**, 3399 Anm.). — Farblose Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 106—106,5°. Leicht löslich in organischen Mitteln und heissem Wasser, sehr leicht in Ammoniak.

Trithiodibutolactondijodür $C_8H_{10}J_2S_3$. *B.* Aus Trithiodibutolacton durch Jod in Chloroform (W., *B.* **34**, 3396). — Dunkelrothes, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 136°.

Sulfoxyd(?) des Trithiodibutolactons $C_8H_{10}OS_3$. *B.* Durch Wasserstoffsuperoxyd in warmem Alkohol (W., *B.* **34**, 3401). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 134,5°. Löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Jodmethylat des Trithiodibutolactons $C_9H_{13}JS_3 = C_8H_{10}S_3.CH_3J$. Bräunliche Krystalle. Schmelzp.: 103—104° (G., *B.* **23**, 2492).

Bromessigsäuretrithiodibutolacton $C_{10}H_{13}O_2BrS_3 = C_8H_{10}S_3.BrCH_2(CO_2H)$. *B.* Aus den Componenten auf dem Wasserbade (W., *B.* **34**, 3396). — Gelbe Nädelchen aus Holzgeist. Schmelzp.: 154,5—155°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether.

Verbindung $C_{10}H_{11}S_3Cl$. *B.* Aus Trithiodibutolacton (S. 593) und Acetylchlorid bei 100° (W., *B.* **34**, 3405). — Aeusserst zerfliesslich. Geht beim Erwärmen auf dem Wasserbade in einen grünen Farbstoff über. — $C_{10}H_{11}S_3.SCN$. Oelige Fällung, die allmählich zu gelben Blättchen erstarrt; Nadeln aus Holzgeist durch Aether. Schmilzt bei 175° zu einer grünen Flüssigkeit.

Verbindung $C_{15}H_{13}S_3Cl$. *B.* Aus Trithiodibutolacton (S. 593) und Benzoylchlorid bei 150° (W., *B.* **34**, 3402). — Gelbe Nadeln. Bräunt sich bei 160°. Schmelzp.: 227°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giftig. Ist das Chlorid einer nicht isolirbaren Base. Wird durch Alkalien zersetzt. — $(C_{15}H_{13}S_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelbe unlösliche Nadeln. — $Br.C_{15}H_{13}S_3$. *B.* Aus dem Chlorid durch KBr. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 267°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $J.C_{15}H_{13}S_3$. Rothgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 275°. Sehr wenig löslich in Wasser. — $NO_3.C_{15}H_{13}S_3$. *B.* Aus dem Chlorid durch $AgNO_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 218°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Sulfat. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Rhodanid $CNS.C_{15}H_{13}S_3$. Orangegelbe Nädelchen. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in Wasser.

Verbindung $C_{15}H_{12}O_2NS_3Cl$. *B.* Aus Trithiodibutolacton (S. 593) durch p-Nitrobenzoylchlorid (Spl. Bd. II, S. 774) bei 140° (W., *B.* **34**, 3404). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 210°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $J.C_{15}H_{12}O_2NS_3$. *B.* Dunkelrothe Nadeln aus Wasser. Beginnt bei 220° sich zu zersetzen, schmilzt bei 242°.

Hydrazon des Trithiodibutolactons $C_8H_{12}N_2S_2$. *B.* Aus Trithiodibutolacton durch Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (W., *B.* **34**, 3397). — Treppenförmige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 104,5°. Leicht löslich in heissem Alkohol.

Oxim des Trithiodibutolactons $C_8H_{11}ONS_2$. *B.* Durch NH_4OCl und Natriummethylat (W., *B.* **34**, 3397). — Nadeln oder rhomboëdrische Tafeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: (197°) 201—202°. Löslich in verdünnten Alkalien.

*S. 759, Z. 11 v. o. statt: „**Phenylthiënylglyoxylsäure**" lies: „**Propylthiënylglyoxylsäure**".*

S. 761, Z. 1 v. o. statt: „$C_8H_7NSO_4$" lies: „$C_8H_5O_3NS$".

N. *Aldehyd $C_nH_{2n-6}OS$ (*S. 761—762*).

***α-Thiophenaldehyd** $C_5H_4OS = C_4H_3S.CHO$ (*S. 761—762*). Lässt sich mit Thiophen zu Trithiënylmethan (S. 592) condensiren (Nahke, *B.* **30**, 2038).

Thiophenal-p-Bromanilin $C_{11}H_8NBrS = C_4H_3S.CH:N.C_6H_4Br$. *B.* Durch Erwärmen molekularer Mengen der Componenten (Hantzsch, Witz, *B.* **34**, 844). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 90°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

Thiophenal-p-Toluidin $C_{12}H_{11}NS = C_4H_3S.CH:N.C_7H_7$. *B.* Durch Erwärmen molekularer Mengen von Thiophenaldehyd und p-Toluidin (H., W., *B.* **34**, 844). — Blassgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 62°. — Chlorhydrat $C_{12}H_{11}NS.HCl$. Gelbes Pulver. Gegen kaltes Wasser beständig.

O. *Ketone $C_nH_{2n-6}OS$ (*S. 762—766*).

1. *2-Acetothiënon $C_6H_6OS = C_4H_3S.CO.CH_3$ (*S. 762—764*). *B.* Bei der Einwirkung von Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235) auf Thiophen (S. 589) (Nahke, *B.* **30**, 2040).

Verbindung mit Phosphorsäure $C_6H_6OS.H_3PO_4$. *B.* Durch Eintragen von Acetothiënon in syrupöse Phosphorsäure (Klages, Allendorff, *B.* **31**, 1301). — Krystalle. Schmelzp.: 92—96°. Ziemlich leicht löslich in Aether.

2. *Ketone C_7H_8OS (*S. 764*).

S. 764, Z. 23 v. o. statt: „C_7H_9NS" lies: „C_7H_9ONS".

3) ***Propiothiënon** $\begin{matrix} CH:C.CO.C_2H_5 \\ | \quad >S \\ CH:CH \end{matrix}$ (*S. 764*). Kp_{20}: 116° (CURTIUS, THYSSEN, *J. pr.* [2] **65**, 6).

S. 765, Z. 25 v. o. statt: „$C_8H_{11}NO$" lies: „$C_8H_{11}ONS$".

S. 766, Z. 12 v. o. statt: „$C_{10}H_{14}SO_3$" lies: „$C_{10}H_{14}OS$".

P. *Ketone $C_nH_{2n-12}OS_2$ (*S. 766*).

Acetyl-α-Dithiënyläthan, 2,2-Di-α-thiënyl-Butanon(3) $C_{12}H_{12}OS_2 = CH_3.CO.C(C_4H_3S)_2.CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Thiophen (S. 589) auf in $CHCl_3$ gelöstes Diacetyl (Spl. Bd. I, S. 530), in Gegenwart von P_2O_5 (NAHKE, *B.* **30**, 2040). — Citronengelbes Oel. Kp: 315—320°. Giebt mit Phenylhydrazin ein braunes, dickflüssiges Hydrazon.

XXII. *Mehrkernige Thiophenkörper (*S. 768—770*).

A. *Sulfid $C_nH_{2n-10}S$ (*S. 768*).

***Thionaphten (Benzothiophen)** $C_8H_6S = C_6H_4<\overset{CH}{\underset{S}{}}>CH$ (*S. 768*). Blättchen von von naphtalinartigem Geruch. Kp: 220—221°. Addirt Brom nicht, wird von demselben vielmehr substituirt unter Bildung von Dibrom- und Tribrom-Thionaphten (s. u.) (KOMPPA, *C.* **1897** II, 270).

Dibromthionaphten $C_8H_4Br_2S = C_6H_4<\overset{CBr}{\underset{S}{}}>CBr$?. *B.* Aus Thionaphten und Bromwasser (KOMPPA, *C.* **1897** II, 270). — Nadeln. Schmelzp.: 55,3°.

Tribromthionaphten $C_8H_3Br_3S$. *B.* Nebenproduct bei der Darstellung des Dibromderivates (s. o.) (K., *C.* **1897** II, 270). — Nadeln. Schmelzp.: 123°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Nitrothionaphten $C_8H_5O_2NS = C_8H_5(NO_2)S$. *B.* Aus Thionaphten durch Nitrirung in Eisessiglösung (K., *C.* **1897** II, 270). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 77°.

Aα. Sulfid $C_nH_{2n-28}S$.

1,2-Dinaphtothiophen $C_{20}H_{12}S = \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ : \\ C_{10}H_6 \end{matrix}>S$. *B.* Man erwärmt 1 Thl. Isodioxydinaphtylsulfid (Spl. Bd. II, S. 599), übergossen mit 20 Thln. Vitriolöl, rasch auf 100° und lässt erkalten (HENRIQUES, *B.* **27**, 3002). — Eigelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 147°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether.

B. *Disulfide (*S. 769*).

1. *Thiophten $C_6H_4S_2 = \begin{matrix} CH.S.C.S.CH \\ \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \\ CH-C-CH \end{matrix}$ (*S. 769*). *B.* Bei der Destillation von Aconitsäure (Spl. Bd. I, S. 414) mit Schwefelphosphor (HANNA, SMITH, *Am. Soc.* **21**, 381).

S. 769, Z. 12 v. o. statt: „Jacobsen" lies: „Jacobson".

1a. Sulfeton $C_7H_{12}S_2 = \begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \quad S \\ >C< \\ CH_2.CH_2.CH_2 \quad S \end{matrix}$. *B.* Trithiodibutolacton (S. 593) wird mit siedendem Barytwasser gelöst, das Baryum durch Na_2SO_4 gefällt und die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung rasch mit Wasserdampf destillirt. Ausbeute 29% der Theorie (WEIGERT, *B.* **34**, 3399). — Hellgelbes, etwas dickflüssiges Oel. $D^{17,5}$: 1,1557. Kp: 230—260°. Riecht wie Thioaceton. Mischt sich mit organischen Flüssigkeiten. Wird von Alkalien, Hydrazinen und Hydroxylamin, sowie nascirendem Wasserstoff nicht angegriffen.

Sulfoneton $C_7H_{12}O_4S_2 = \overbrace{\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2 & SO_2 \\ & >C< \\ CH_2.CH_2.CH_2 & SO_2\end{matrix}}$. *B.* Aus Sulfeton (s. o.) durch Baryumpermanganat bei 80° (W., *B.* **34**, 3401). — Farblose Rhomboëder aus Wasser. Schmelzpunkt: 164°. Sublimirbar. Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Schmeckt schwach bitter. Wird von Alkalien und siedender Salpetersäure nicht verändert.

Ib. Bistetramethylensulfid $C_8H_{14}S_2 = \begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2.CH.S \\ S.CH_2.CH_2.CH.CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus Trithiodibutolacton (S. 593) durch Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade. Ausbeute 61 % der Theorie (Weigert, *B.* **34**, 3397). — Hellgelbes, dickes, stinkendes Oel. Kp_{752}: 300,7° (corr.). Mit organischen Mitteln mischbar.

Bistetramethylensulfon $C_8H_{14}O_4S_2 = \begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2.CH.SO_2 \\ O_2S.CH_2.CH_2.CH.CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus dem Sulfid (s. o.) durch Baryumpermanganat bei 70° (W., *B.* **34**, 3398). — Sechsseitige, bitter schmeckende Tafeln. Schmelzp.: 145—146°. Leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Gegen heisse Salpetersäure und Alkalien beständig.

Dithiënyl $C_8H_6S_2$, **Dithiënylmethan** $C_9H_8S_2$ *und Homologe s. Hptw. Bd. III, S. 751 bis 752 und Spl. Bd. III, S. 591.*

S. 769, Z. 15 v. o. statt: „**Phenydithiënyl**“ *lies:* „**Phenyldithiënyl**“.

3. *Dithiënylphenylmethan $C_{15}H_{12}S_2 = (C_4H_3S)_2CH.C_6H_5$ (*S. 769*). *B.* Bei der Condensation von Thiophen (S. 589) mit Benzotrichlorid (Spl. Bd. II, S. 27) in Gegenwart von $AlCl_3$ (Nahke, *B.* **30**, 2043). — *Darst.*: N., *B.* **30**, 2033.

Dijodthiënylphenylmethan $C_{15}H_{10}J_2S_2 = CH(C_6H_5)(C_4H_2JS)_2$. *B.* Aus Jodthiophen (S. 590) und Benzaldehyd in Gegenwart von P_2O_5 (Nahke, *B.* **30**, 2037). — Abgestumpfte Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$, schwer in Alkohol.

***Dithiënylnitrophenylmethane** $C_{15}H_{11}O_2NS_2 = NO_2.C_6H_4.CH(C_4H_3S)_2$ (*S. 769*). *Darst.*: vgl. Nahke, *B.* **30**, 2033.

o-Aminophenyldithiënylmethan $C_{15}H_{13}NS_2 = CH[C_6H_4(NH_2)^2](C_4H_3S)_2$. *B.* Bei der Reduction von Dithiënyl-o-Nitrophenylmethan (Hptw. Bd. III, S. 769) mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung (Nahke, *B.* **30**, 2036). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 59—60°. — $C_{15}H_{13}NS_2.HCl$. Nadeln. Durch Wasser zersetzlich.

o-Acetylaminophenyldithiënylmethan $C_{17}H_{15}ONS_2 = C_{15}H_{11}S_2(NH.CO.CH_3)$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 153—154° (N., *B.* **30**, 2036).

m-Aminophenyldithiënylmethan $C_{15}H_{13}NS_2 = CH[C_6H_4(NH_2)^3](C_4H_3S)_2$. *B.* Bei der Reduction von Dithiënyl-m-Nitrophenylmethan (Hptw. Bd. III, S. 769) mit Sn + HCl in alkoholischer Lösung (N., *B.* **30**, 2034). — Nadelbüschel aus Petroleumäther. Schmelzpunkt: 73—74°. Löslich in Benzol, $CHCl_3$ und heissem Alkohol. — $C_{15}H_{13}NS_2.HCl$. Nadeln, die sich an der Luft röthen. Zersetzt sich bei 225—235°. Giebt, mit Arsensäure in salzsaurer Lösung erhitzt, eine intensiv violettrothe Färbung. — $C_{15}H_{13}NS_2.HNO_3$. Nädelchen. — $(C_{15}H_{13}NS_2.HCl)_2PtCl_4$. Blättchen.

m-Acetylaminophenyldithiënylmethan $C_{17}H_{15}ONS_2 = C_{15}H_{11}S_2(NH.CO.CH_3)$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 115° (N., *B.* **30**, 2035).

p-Aminophenyldithiënylmethan $C_{15}H_{13}NS_2 = CH[C_6H_4(NH_2)^4](C_4H_3S)_2$. *B.* Bei der Reduction von Dithiënyl-p-Nitrophenylmethan (Hptw. Bd. III, S. 769) mit Sn + HCl in alkoholischer Lösung (N., *B.* **30**, 2035). — Nadelbüschel aus Petroleumäther. Schmelzpunkt: 84—85°. — $C_{15}H_{13}NS_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 205—215°.

p-Acetylaminophenyldithiënylmethan $C_{17}H_{15}ONS_2 = C_{15}H_{11}S_2(NH.CO.CH_3)$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 142—143° (N., *B.* **30**, 2036).

Dithiënylphenylmethantrisulfonsäure $C_{15}H_{12}O_9S_5 = CH(C_6H_4.SO_3H)(C_4H_2S.SO_3H)_2$. *B.* Beim Eintragen von Dithiënylphenylmethan in eisgekühlte rauchende Schwefelsäure (Nahke, *B.* **30**, 2033). — Zersetzt sich beim Eindampfen ihrer Lösung. — $Ca_3(C_{15}H_9O_9S_5)_2 + 8H_2O$. — Baryumsalz $Ba_3(C_{15}H_9O_9S_5)_2 + 8H_2O$. Amorphes Pulver. Sehr leicht

löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird bei 180° wasserfrei und bräunt sich oberhalb 200°.

m-Nitrophenyldithiënylmethantrisulfonsäure $C_{15}H_{11}O_{11}NS_5 = CH[C_6H_3(NO_2).SO_3H](C_4H_2S.SO_3H)_2$ (N., *B.* **30**, 2034). — $Ba_3(C_{15}H_8O_{11}NS_5)_2$. — $Cu_3(C_{15}H_8O_{11}NS_5)_2$. Hygroskopisch grünes Pulver.

Aminophenyldithiënylmethantrisulfonsäuren $C_{15}H_{13}O_9NS_5 = CH[C_6H_3(NH_2).SO_3H](C_4H_2S.SO_3H)_2$. *B.* Beim Eintragen der Aminophenyldithiënylmethane (S. 596) in eisgekühlte rauchende Schwefelsäure (N., *B.* **30**, 2037). — Die Barymsalze sind amorphe Pulver, die bei 160—170° wasserfrei werden und bei höherer Temperatur unter Entwickelung von NH_3 verkohlen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dithiënyl-m-Tolylmethan $C_{16}H_{14}S_2 = CH_3.C_6H_4.CH(C_4H_3S)_2$ *s. 591.*

C. *Trisulfide (*S. 769.*)

Trithiënylmethan $C_{13}H_{10}S_3$ *s. S. 592.*

XXIII. *„Fünfgliederige Thiophenkörper", Penthiophenkörper, Thiopyranverbindungen (*S. 770*).

Thioxanthen $C_{13}H_{10}S = C_6H_4<\substack{CH_2 \\ S}>C_6H_4$.

Tetramethyl-3,6-Diaminothioxanthen, Thiopyroninleukobase $C_{17}H_{20}N_2S$ = [Strukturformel: $(CH_3)_2N$- und -$N(CH_3)_2$ an Thioxanthengerüst mit CH_2 und S]

B. Aus Thiopyroniuchlorzinkdoppelsalz (s. u.) durch Zinkstaub und Salzsäure (Biehringer, Topaloff, *J. pr.* [2] **65**, 505). — Farblose Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 130°. Wird leicht zur Farbbase oxydirt.

Thiopyronin $C_{17}H_{18}N_2S$(?) oder $C_{17}H_{20}ON_2S$(?). *B.* Zur Lösung von 60 g trockenen Schwefelblumen in 600 g rauchende Schwefelsäure (von 25% SO_3) werden bei 30—35° 60 g p-Tetramethyldiaminodiphenylmethan (Hptw. Bd. IV, S. 974) eingerührt; die orangegelbe Flüssigkeit giesst man nach einigen Stunden in Wasser und fällt aus der vom Schwefel abfiltrirten Lösung den Farbstoff als Chlorzinkdoppelsalz. Ausbeute 43 g (B., T., *J. pr.* [2] **65**, 500; vgl. Geigy & Co., D.R.P. 65739; *Frdl.* III, 97). — Violetter, flockiger Niederschlag. Leicht löslich in warmem Alkohol und Chloroform, löslich in heissem Benzol mit rother Farbe und schwach gelber Fluorescenz. Wird in alkoholischer Lösung durch Natronlauge leicht in Tetramethyldiaminothioxanthon (s. u.) und Thiopyroninleukobase (s. o.) übergeführt. — $C_{17}H_{20}N_2SCl_2$. Goldgrünglänzende Nadeln. Schmelzp.: 245° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe und gelber Fluorescenz. — Chlorzinkdoppelsalz. Rothe, grünglänzende Blättchen oder Nadeln. — $(C_{17}H_{18}N_2S.HCl)_2PtCl_4$. Grünglänzende Nadeln.

Thioxanthydrol $C_{13}H_{10}OS = C_6H_4<\substack{CH(OH) \\ S}>C_6H_4$. *B.* Durch Reduction von Thioxanthon (S. 154) mit Natronlauge und Zinkstaub in Alkohol (Werner, *B.* **34**, 3310). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: ca. 150°. Löst sich in Mineralsäuren mit intensiv orangerother Farbe unter Bildung von recht beständigen Thioxanthoxoniumsalzen, $C_6H_4\lessdot\substack{CH \\ S(X)}>C_6H_4$. Aus der bromwasserstoffsauren Lösung fällt Bromdampf das Perbromid in kupferrothen, goldglänzenden Blättchen.

Thioxanthon $C_6H_4<\substack{S \\ CO}>C_6H_4$ *s. Hptw. Bd. III, S. 197 und Spl. Bd. III, S. 154.*

Tetramethyl-3,6-Diaminothioxanthon $C_{17}H_{18}ON_2S$ = [Strukturformel: $(CH_3)_2N$- und -$N(CH_3)_2$ an Thioxanthengerüst mit CO und S]

B. Aus Thiopyronin (s. o.) durch alkalische Permanganatlösung oder in warmer alkoholischer Lösung durch Natronlauge (neben Thiopyroninleukobase, s. o.) (Biehringer, Topaloff, *J. pr.* [2] **65**, 506). — Gelbe Prismen (aus Alkohol und Benzol). Schmelzpunkt nach dem Trocknen im Anilinbade: 288°. Theilweise unzersetzt flüchtig. Enthält, aus Chloroform frisch krystallisirt,

2 Mol. Chloroform. Ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, leicht in heissem Chloroform. Die Lösungen sind gelb. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau, aber 5—6 Mal schwächer als die des Tetramethyldiaminoxanthons (S. 154). Wird von conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz aufgenommen; beim Verdünnen geht die Fluorescenz in blau über und verschwindet zuletzt. — $C_{17}H_{18}ON_2S.2HCl.3^1/_2H_2O$. Strahlig krystallinische, rothgelbe Masse, in verdünnten Säuren löslich. — $C_{17}H_{18}ON_2S.H_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln.

Tetramethyl-3,6-Diamino-Tribromthioxanthon $C_{17}H_{15}ON_2Br_3S$. *B.* Aus Tetramethyldiaminothioxanthon (S. 597) entsteht durch Brom in Eisessig das Bromhydrat, welches man mit Ammoniak zerlegt (B., T., *J. pr.* [2] **65**, 510). — Rothe Blättchen aus Aceton. — $C_{17}H_{15}ON_2Br_3S.HBr$. Tafelige Krystalle. Schmelzp.: 235°.

Thioxanthion $C_6H_4<^{S—}_{CS}>C_6H_4$ *s. S. 159.*

Thiofluoran $C_{20}H_{12}O_2S = C_6H_4.C<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>S$. (CO—O) **Derivate** *s.* **1-Thiofluoresceïn** *und* **1-Thiofluoresceïnbromid**, *Spl. Bd. II, S. 1210—1211.*

*Stickstoffhaltige Verbindungen (*S. 770 ff.*).

XXV. *Natürlich vorkommende Basen, Alkaloïde (*S. 770—969*).

Litteratur: A. Pictet, Die Pflanzenalkaloïde und ihre chemische Constitution (deutsch bearbeitet von R. Wolffenstein), 2. Aufl. (Leipzig 1900).

Fällungsmittel der Alkaloïde* (*S. 770—771*). Empfindlichkeit der Alkaloïdfällungsreagentien: Springer, *C.* **1902 I, 1027.

3) Ueber *Kaliumwismuthjodidlösung (*S. 771*) vgl. Jahns, *Ar.* **235**, 151).

10) $5^0/_0$ige Silicowolframsäurelösung ($12WoO_3.SiO_2.2H_2O$) giebt in Alkaloïdlösungen flockige, pulverige, manchmal krystallinische Niederschläge von der allgemeinen Formel $12WoO_3.SiO_2.2H_2O.4$ Alkaloïd + nH_2O. Dieselben sind fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser. Beim Erhitzen in der Bildungsflüssigkeit verlieren diese Verbindungen Wasser, wodurch bei einigen Alkaloïden besser sichtbare Niederschläge entstehen. Die Grenze der Empfindlichkeit dieser Reaction schwankt für die verschiedenen Alkaloïde zwischen $^1/_{8000}$ und $^1/_{500000}$ (Bertrand, *C. r.* **128**, 742).

11) Ueber p-Aethoxyphenylsuccinimidjodidjodkalium [„Imidjod“, Jodjodkaliumverbindung des Pyrantins (Spl. Bd. II, S. 410), Piutti's Reagens] $C_2H_5.O.C_6H_4.N<^{CO.CH_2}_{CO.CH_2}.J_2.KJ$ als Reagens auf Alkaloïde s.: Simoncelli, *G.* **28** II, 171; Scarpitti, *G.* **28** II, 177.

Allgemeine *Extractionsmethode* für Alkaloïde aus Drogen: Gordin, Prescott, *Am. Soc.* **21**, 232.

Ueber *Verbindungen* der Alkaloïde *mit o-Xylylenbromid*: s. Scholtz, *Ar.* **237**, 200.

*Quantitative Bestimmmung der Alkaloïde (*S. 772*) (vgl. dazu: Linde, *Ar.* **237**, 172, 392; **238**, 102). Die quantitative {titrimetrische Bestimmung mit Jodlösung nach Kippenberger} ist nach Scholtz (*Ar.* **237**, 71; **238**, 301; *Fr.* **38**, 226, 278) unbrauchbar; vgl. dagegen Kippenberger, *Fr.* **38**, 230, 280; *Ar.* **238**, 135. Zur jodometrischen Bestimmung vgl. auch Gordin, Prescott, *Am. Soc.* **20**, 722; **21**, 234.

Maassanalytische Bestimmung durch Ermittelung der zur Neutralsalzbildung nöthigen Säuremenge: K., *Fr.* **39**, 201. Acidimetrische Bestimmung der Alkaloïde durch Lösen in Schwefelsäure und Rücktitriren der nicht gebundenen Säure mittels ammoniakalischer Kupferoxydlösung: Falières, *C. r.* **129**, 110. Salzbildende Alkaloïde lassen sich häufig alkalimetrisch bestimmen, indem man sie aus der Lösung in einer bekannten Menge Säure als Perjodide oder HgJ_2-Doppelsalze ausfällt und den Ueberschuss der Säure im Filtrat, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator, zurücktitrirt (Gordin, *B.* **32**, 2871; *Ar.* **238**, 335; **239**, 645). Ueber das Verhalten der Alkaloïde gegen Indicatoren: s. Astruc, *C. r.* **133**, 98.

Widerstandsfähigkeit der Alkaloïde gegen *Fäulnissprocesse*: Proelss, *C.* **1901** II, 503.

3. *Alkaloïde in Aconitumarten (*S. 772—776*).

1) ***Aconitin, Acetylbenzoylaconin** $C_{34}H_{47}O_{11}N = (CH_3.O)_4C_{21}H_{27}O_5.N(C_2H_3O)(C_7H_5O)$ (*S. 772—773*). — Kritik der zum Nachweis benutzten Reactionen: MECKE, *C* **1899** II, 256. Bestimmung in Aconitpräparaten: ECALLE, *C.* **1901** II, 712. Zur quantitativen Bestimmung vgl. ferner KIPPENBERGER, *Fr.* **39**, 435.

S. 773, Z. 18 v. o. statt: „B. **20**“ *lies: „B.* **29**“.

Aconitintrijodid(?) Ac.HJ.J_2. *B.* Man giesst eine 1%ige Jodlösung in überschüssige, saure Lösung von Aconitin (PRESCOTT, GORDIN, *Am. Soc.* **20**, 719). — Braunrothe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 211—212°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Aconitinheptajodid(?) Ac.HJ.J_6. *B.* Man giesst Aconitinsalzlösung in überschüssige Jodjodkaliumlösung (P., G., *Am. Soc.* **20**, 718).

2) ***Benzoylaconin** (*S. 773—774*). ***Methylbenzoylaconin** $C_{32}H_{45}O_{11}N$ (*S. 774*). Physiologische Wirkung: CASH, DUNSTAN, *C.* **1901** II, 599.

3) ***Aconin** (*S. 774—775*). ***Pyraconitin** $C_{31}H_{41}O_{10}N$ (*S. 774*). Physiologische Wirkung: CASH, DUNSTAN, *C.* **1901** II, 599.

4) ***Pseudoaconitin** $C_{36}H_{49}O_{12}N$ (*S. 775—776*). Enthält nach DUNSTAN, CARR (*Soc.* **71**, 354) kein Krystallwasser. — *Darst.* Aus den Wurzeln von Aconitum ferox durch Extraction mit einem Gemisch von 6 Thln. Methyl- und 1 Thl. Amyl-Alkohol (D., C., *Soc.* **71**, 350). — Triklin hemiëdrisch (POPE, *Z. Kr.* **31**, 116). Schmelzp.: 201° (unter Zersetzung). $[\alpha]_D^{15}$: in alkoholischer Lösung + 18° 36′. Stark giftig (D., C.). Ueber die physiologische Wirkung s. ferner: CASH, D., *C.* **1901** II, 599. — $C_{36}H_{49}O_{12}N.HCl$. Amorph. — $C_{36}H_{49}O_{12}N.HBr + 2H_2O$. Cubische Krystalle. Schmilzt wasserfrei bei 191°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. $[\alpha]_D^{15^0}$: — 19° 30′ in wässeriger Lösung. — *$C_{36}H_{49}O_{12}N.HNO_3 + 3H_2O$. Schmilzt wasserfrei bei 192°. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 4,18 Thle. (D., CARR, *Soc.* **71**, 350).

Veratrylpseudoaconin $C_{34}H_{47}O_{11}N.H_2O$. Wahrscheinlich identisch mit dem ***Apopseudoaconitin** (*S. 775*). *B.* Durch Erhitzen von Pseudaconitinsalzen (s. o.) mit Wasser auf 135°: $C_{36}H_{49}O_{12}N + H_2O = C_{34}H_{47}O_{11}N + CH_3.CO_2H$ (D., C., *Soc.* **71**, 356). — Unregelmässige Krystalle. Schmelzp.: 199°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{16}$: in alkoholischer Lösung — 38° 18′. Bitter, anscheinend nicht giftig. — $C_{34}H_{47}O_{11}N.HAuCl_4$. Amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — $C_{34}H_{47}O_{11}N.HBr + 3H_2O$. Prismatische Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{34}H_{47}O_{11}N.HNO_3$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 232° (unter Zersetzung).

***Pseudaconin** $C_{25}H_{39}O_8N$ (*S. 775—776*). *B.* Durch Behandlung von Veratrylpseudoaconin (s. o.) oder Pseudaconitin mit alkoholischem Natron: $C_{34}H_{47}O_{11}N + H_2O = C_6H_3(OCH_3)_2.CO_2H$ (Veratrumsäure, Spl. Bd. II, S. 1028) + $C_{25}H_{39}O_8N$ (Pseudaconin) (D., C., *Soc.* **71**, 357). — Amorph, hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D$: + 30° 6′ in wässeriger Lösung. — $C_{35}H_{39}O_8N.HCl$ wurde einmal krystallinisch erhalten. Schmelzp.: 68°. — Die übrigen Salze sind amorph.

***Pyropseudoaconitin** $C_{34}H_{45}O_{10}N$ (*S. 776*). *B.* Beim Erhitzen von Pseudoaconitin über den Schmelzpunkt: $C_{36}H_{49}O_{12}N = C_2H_4O_2 + C_{34}H_{45}O_{10}N$ (DUNSTAN, CARR, *Soc.* **71**, 358). — Amorph. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die Salze krystallisiren gut, haben bitteren, nicht prickelnden Geschmack, sind nicht giftig. — Das Hydrojodid bildet Prismen.

5) ***Japaconitin** $C_{34}H_{49}O_{11}N = C_{21}H_{29}O_5N(O.CH_3)_4(CO.CH_3)(CO.C_6H_5)$ (*S. 776*). *Darst.*: ORLOFF, *C.* **1897** I, 1214; DUNSTAN, READ, *Soc.* **77**, 47. — Nadeln (aus Alkohol, Aether und Chloroform). Schmelzp.: 204,5° (corr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, fast unlöslich in Petroleumäther. $[\alpha]_D^{19}$ in Chloroform: + 19,41° (c = 1,602), in Alkohol: + 23,6° (c = 0,605). Durch Hydrolyse entsteht Essigsäure und Japbenzaconin (S. 600), durch Erhitzen auf 200—210° Essigsäure und Pyrojapaconitin (S. 600). Physiologische Wirkung: CASH, D., *C.* **1901** II, 599. — Salze (D., R.) $C_{34}H_{49}O_{11}N.HCl + 3H_2O$. Hexagonale Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 149—150°. $[\alpha]_D^{17}$: in Wasser — 23,8° (c = 3,076). — $C_{34}H_{49}O_{11}N.HAuCl_4$ besteht in zwei isomeren Formen. α) Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 231°. β) Prismen aus Chloroform. Schmelzp.: gegen 154—160°. — $C_{34}H_{49}O_{11}N.HBr + 4H_2O$. Hexagonale Platten (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 172—173°. — Jodhydrat. Schmelzp.: 195—197° aus Wasser, 207,5—208,5° aus Alkohol-Aether. — Nitrat. Nadeln aus Wasser; Schmelzp.: 173—177°. Aus Alkohol-Aether mit 1 H_2O; Schmelzp.: 194°. — Rhodanat. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 190—192°.

Japaconitinjodmethylat $C_{35}H_{52}O_{11}NJ = C_{34}H_{49}O_{11}N.CH_3J$. *B.* Aus Japaconitin und CH_3J bei 110—112° (D., R., *Soc.* **77**, 54). — Nadeln. Schmelzp.: 224—225°. Giebt in wässeriger Lösung mit KOH Methyljapaconitin (s. u.) als Niederschlag.

Methyljapaconitin $C_{35}H_{51}O_{11}N$. *B.* Aus Japaconitinjodmethylat (s. o.) mit KOH in Wasser (D., R., *Soc.* **77**, 54). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 206°. — Goldsalz. Rosetten (aus Alkohol-Aether). Schmelzp.: 223—225°.

Triacetyljapaconitin $C_{40}H_{55}O_{14}N = C_{34}H_{46}O_{11}N(CO.CH_3)_3$. *B.* Aus Japaconitin und Acetylchlorid neben einer Verbindung vom Schmelzp.: 184—185°, die durch Alkohol entfernt wird (D., R., *Soc.* **77**, 54). — Rosetten. Schmelzp.: 166°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Chloroform.

Pyrojapaconitin $C_{32}H_{45}O_9N$. *B.* Beim Erhitzen von Japaconitin auf 200—210° (Dunstan, Read, *Soc.* **77**, 60). — Nadeln. Schmelzp.: 167—168°. Linksdrehend. Wird durch Alkali in Benzoësäure und Pyrojapaconin (s. u.) gespalten. — $C_{32}H_{45}O_9N.HAuCl_4 + H_2O$. Schmelzp.: 160—161° aus Chloroform, 188—189° aus Alkohol-Aether. — $C_{32}H_{45}O_9N.HBr + 2H_2O$. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 241°. $[\alpha]_D^{22}$: —102,5° in Wasser (c = 2,739).

***Japaconin** $C_{25}H_{43}O_9N$ (*S. 776*). *B.* Aus Japbenzaconin (s. u.) und NaOH in Alkohol (Dunstan, Read, *Soc.* **77**, 58). — Amorph. Schmelzp.: 97—100°. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. $[\alpha]_D^{19}$: +10,88° in Wasser (c = 1,837). — Chlorhydrat. Krystalle (aus Alkohol-Aether). — Bromhydrat. Dreieckige Platten (aus Alkohol-Aether). Schmelzp.: 221°. — Oxalat. Rosetten.

Pyrojapaconin $C_{32}H_{47}O_8N$. *B.* Aus Pyrojapaconitin (s. o.) und Alkali in wässeriger Lösung (Dunstan, Read, *Soc.* **77**, 62). — Flocken (aus Chloroform mit Petroleumäther). Schmelzp.: 123—128°. $[\alpha]_D^{23}$: 73,96° (c = 2,9106).

Japbenzaconin $C_{32}H_{47}O_{10}N$. *B.* Aus Japaconitin und verdünnter Schwefelsäure bei 115—130° (Dunstan, Read, *Soc.* **77**, 55). — Rosetten (aus Aether und Petroleumäther). Schmelzp.: 183°. . Durch Einwirkung von alkoholischem Alkali erfolgt Spaltung in Benzoësäure und Japaconin (s. o.). — $[\alpha]_D^{18,5}$: +40,16° in Alkohol (c = 2,033). — $C_{32}H_{47}O_{10}N.HCl + H_2O$. Rosetten aus Wasser, Schmelzp.: 244—245°; aus Alkohol, Schmelzp.: 253°. $[\alpha]_D^{23}$: —19,73° in Wasser (c = 2,028). — Bromhydrat. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 205—217°. — $C_{32}H_{47}O_{10}N.HAuCl_4$. Krystalle (aus Alkohol-Aether). Schmelzp.: 219° (aus Alkohol krystallisirt); 228° (aus Chloroform krystallisirt). — Aurichlor-Verbindung $C_{32}H_{46}O_{10}N.AuCl_2$. Entsteht bei langem Stehen der Lösung der Verbindung $C_{32}H_{47}O_{10}N.HAuCl_3$ in Alkohollösung mit wenig Petroleumäther. Oktaëder. Schmelzp.: 178°.

5. *Anagyrin (*S. 777*). Zusammensetzung: $C_{15}H_{22}ON_2$ (Litterscheid, *Ar.* **238**, 196) (Butylcytisin?, vgl. Klostermann, *C.* **1899** I, 1130). — *Darst.* Man extrahirt die Anagyrissamen mit essigsäurehaltigem Alkohol von 60%, destillirt den Alkohol ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser, filtrirt, fällt mit Bleiessig, filtrirt wieder, macht mit Natronlauge alkalisch und schüttelt mit Chloroform aus. Durch Abdestilliren des Chloroforms erhält man ein Gemisch von Anagyrin und Cytisin (S. 653). Reines, cytisinfreies Anagyrin gewinnt man durch Versetzen des in absolutem Alkohol gelösten Basengemisches mit überschüssigem Phenylsenföl; nach einigen Tagen ist alles Cytisin als Cytisinphenylthioharnstoff (S. 654) auskrystallisirt, während Anagyrin als tertiäre Base nicht reagirt (L., *Ar.* **238**, 192). — Lässt sich nicht acetyliren. Wird von kalter Baryumpermanganatlösung zu Anagyrinoxyd (S. 601) oxydirt. Physiologische Wirkung: H. Meyer, *Ar.* **238**, 190. — — Salze (K.; L.): $C_{15}H_{22}ON_2.HCl + H_2O$. Rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D$: —142° 28′ (p = 1,8140). — $C_{15}H_{22}ON_2.HCl.HgCl_2$. Nadeln vom Schmelzp.: 213—214° oder warzenförmige Krystalle vom Schmelzp.: 231° (L.), 233° bis 234° (K.) oder farblose mit $^1/_2 H_2O$ krystallisirende Säulen vom Schmelzp.: 225—226°. — $C_{15}H_{22}ON_2.2HCl.PtCl_4 + 1^1/_2 H_2O$. Orangerothe Nadeln. Scheint auch mit $2H_2O$ (drusenförmige Nadeln) zu krystallisiren. — $^*C_{15}H_{22}ON_2.HAuCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 209° (L.); 210—211° (K.). — $C_{15}H_{22}ON_2.HBr + H_2O$. Rhombisch-hemiëdrische (Schwantke) Tafeln. — $C_{15}H_{22}ON_2.HJ + H_2O$. Weingelbe Nadeln. — $C_{15}H_{22}ON_2.HJ + J$. Braunrothe Nadeln. — $C_{15}H_{22}ON_2.HJ + 2J$(?). Stahlgraue Nadeln oder Blättchen. — $C_{15}H_{22}ON_2.HNO_3 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol + Aether). $[\alpha]_D$: —126° 2′ (p = 1,00).

Anagyrinmethylchlorid $C_{15}H_{22}ON_2.CH_3Cl$. — $C_{15}H_{22}ON_2.CH_3Cl.HCl.PtCl_4 + H_2O$. Kleine, gelbrothe Nadeln (L.; K.). — $C_{15}H_{22}ON_2.CH_3Cl.AuCl_3$. Schmelzp.: 198—199° (L.).

Anagyrinmethyljodid $C_{15}H_{22}ON_2.CH_3J$. *B.* Anagyrin wird in Methylalkohol gelöst und mit CH_3J 3 Stunden unter Druck im Wasserbade erhitzt (K., *C.* **1899** I, 1130). —

Nadeln (aus Methylalkohol). Schmilzt über 235°. Krystallisirt aus siedendem Alkohol mit 1 H_2O (L., *Ar.* **238**, 202).

Anagyrinäthylchlorid $C_{15}H_{22}ON_2.C_2H_5Cl$. — $C_{15}H_{22}ON_2.C_2H_5Cl.AuCl_3$. Amorpher Niederschlag (L.).

Anagyrinäthyljodid $C_{15}H_{22}ON_2.C_2H_5J + H_2O$. Nadeln (aus heissem, absoluten Alkohol) (L., *Ar.* **238**, 205).

Anagyrinoxyd $C_{15}H_{20}O_2N_2$(?). *B.* Man oxydirt eine 3%ige, wässerige Anagyrinlösung mit kalter, 10%iger Baryumpermanganatlösung (LITTERSCHEID, *Ar.* **238**, 208). — Nadeln (aus warmem Chloroform und Petroleumäther). Schmelzp.: 195°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Wasser, sehr wenig in Aether und Ligroïn. Verhält sich wie eine tertiäre Base; dreht links. Indifferent gegen Essigsäure- und Benzoësäure-Anhydrid, Hydroxylamin und Reductionsmittel. — $C_{15}H_{20}O_2N_2.HCl.HgCl_2$. Farblose Prismen. Schmelzp.: 226—227°. — $C_{15}H_{20}O_2N_2.HAuCl_4$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{15}H_{20}O_2N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln.

Dibromanagyrin $C_{15}H_{20}ON_2Br_2$. *B.* Man vermischt alkoholische Lösungen von Anagyrin und Brom und verwandelt das als rother Niederschlag ausfallende Perbromid durch mehrstündiges Digeriren mit Alkohol in Dibromanagyrinbromhydrat (KLOSTERMANN, *Ar.* **238**, 228; vgl. K., *C.* **1899** I, 1130). — $(C_{15}H_{20}ON_2Br_2)_2H_2PtCl_6$. Rothgelbe Nadeln. — $C_{15}H_{20}ON_2Br_2.HAuCl_4$. Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 223°. — $C_{15}H_{20}ON_2Br_2.HBr$. Weisse Nadeln aus Methylalkohol.

S. 778, Z. 2 und Z. 3 v. o. statt: „$C_{21}H_{11}NO_3$" *lies:* „$C_{21}H_{21}NO_3$".

S. 778, Z. 7 v. o. muss lauten: „**Aethylcusparin** $C_{22}H_{23}O_3N = C_{20}H_{18}(C_2H_5)O_3N$. *B.* Beim Zerlegen des Cusparinjodäthylats durch Natron (BECKURTS). — Schmelzp.: 190—191°".

S. 778, Z. 24 v. o. statt: „**Galipedin**" *lies:* „**Galipidin**".

7. *Anhalinalkaloïde (*S. 778—779*).

S. 778, Z. 27 v. u. statt: „$C_{10}H_{17}NO.NCl$" *lies:* „$C_{10}H_{17}NO.HCl$".

2) ***Pellotin** $C_{13}H_{19}O_3N$ (*S. 778—779*). Constitution: $C_{10}H_9(O.CH_3)_2(OH)>N.CH_3$ (HEFFTER, *A. Pth.* **40**, 391). *V.* Ueber die Frage des Vorkommens in Anhalonium Lewinii s. KAUDER, *Ar.* **237**, 196; H., *B.* **34**, 3005. — Die wässerigen Lösungen der Salze geben mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die beim Erwärmen in Grün übergeht und dann verschwindet (H., *B.* **34**, 3007). — $C_{13}H_{19}O_3N.HJ$. Aus Base und gasförmigem HJ in Aether. Prismen. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser (H., *B.* **31**, 1193).

Methylpellotinchlormethylat $C_{15}H_{24}O_3NCl = C_{14}H_{21}O_3N.CH_3Cl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H., *A. Pth.* **40**, 393).

S. 779, Z. 2 v. o. statt: „*320*" *lies:* „*220*".

3) ***Mezcalin, Methyl-3,4,5-Trimethoxybenzylamin** $C_{11}H_{17}O_3N = (CH_3.O)_3C_6H_2.CH_2.NH.CH_3$ (*S. 779*). Zur Constitution: s. HEFFTER, *B.* **34**, 3011. — *Darst.*: KAUDER, *Ar.* **237**, 193. — Oel, das an der Luft durch Anziehung von CO_2 rasch in das krystallinische, in Chloroform lösliche Carbonat übergeht. Die wässerige Lösung der Base reagirt stark alkalisch. Wird von Permanganat zu Trimethyläthergallussäure (Spl. Bd. II, S. 1111) und kleinen Mengen einer Verbindung vom Schmelzp.: 177° oxydirt. — Salze (H., *B.* **31**, 1194; *A. Pth.* **40**, 399). $C_{11}H_{17}O_3N.HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{11}H_{17}O_3N.HJ$. Platten. Schwer löslich in Wasser. — $C_{11}H_{17}O_3N.HAuCl_4$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-Methylmezcalin $C_{12}H_{19}O_3N = (CH_3.O)_3C_6H_2.CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Das Jodhydrat entsteht aus Mezcalin und CH_3J (H., *B.* **31**, 1195; *A. Pth.* **40**, 400; vgl. *B.* **34**, 3011). — $(C_{12}H_{19}O_3N.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nädelchen. Schwer löslich in Wasser. — $C_{12}H_{19}O_3N.HJ$. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 174°.

N-Methylmezcalinjodmethylat $C_{13}H_{22}O_3NJ = (CH_3.O)_3C_6H_2.CH_2.N(CH_3)_3J$. *B.* Aus N-Methylmezcalin (s. o.) und CH_3J in Methylalkohol (H., *B.* **34**, 3011). — Tafeln. Schmelzpunkt: 220°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Platinsalz des Chlorids $(C_{13}H_{22}O_3NCl)_2PtCl_4$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

N-Benzoylmezcalin $C_{18}H_{21}O_4N = (CH_3.O)_3C_6H_2.CH_2.N(CH_3).CO.C_6H_5$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120,5°.

Dibrommezcalin $C_{11}H_{15}O_3NBr_2 = (CH_3.O)_3C_6Br_2.CH_2.NH.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Bromwasser auf in Wasser suspendirtes Mezcalin (HEFFTER, *B.* **34**, 3012). — Nädelchen aus Aether. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich, ausser in Wasser. Wird von

$KMnO_4$ zu Trimethylätherdibromgallussäure (Hptw. Bd. II, S. 1923) oxydirt. — $C_{11}H_{15}O_3NBr_2$. HCl. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $(C_{11}H_{15}O_3NBr_2)_2$ H_2PtCl_6. Hellgelbe sechsseitige Täfelchen. Zersetzt sich bei 230°. Schwer löslich in heissem Wasser. — $C_{11}H_{15}O_3NBr_2.HAuCl_4$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 191° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser. — $(C_{11}H_{15}O_3NBr_2)_2H_2SO_4$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4) ***Anhalonidin** $C_{12}H_{15}O_3N = (CH_3.O)_2(HO)C_{10}H_7 > NH$ (*S. 779*) (vgl. HEFFTER, *B.* **34**, 3013). — *Darst.*: KAUDER, *Ar.* **237**, 193. — Oktaëder aus Benzol. Schmelzp.: 159° (K.). Erweicht bei 155°, schmilzt bei 159° (unter Braunfärbung) (HEFFTER, *A. Pth.* **40**, 400). Schwer löslich in Aether, unlöslich in Petroleumäther. Optisch inactiv (H., *B.* **31**, 1196; *A. Pth.* **40**, 400). Eisenchlorid ruft in den wässerigen Lösungen der Salze eine blaue Färbung hervor, die beim Erwärmen in grün übergeht und dann verschwindet (H., *B.* **32**, 3007 Anm.). — Salze: $C_{12}H_{15}O_3N.HCl$. Prismendrusen. — $C_{12}H_{15}O_3N.HAuCl_4$. Prismen. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{12}H_{15}O_3N.HJ$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $(C_{12}H_{15}O_3N)_2H_2SO_4$. Prismen. Fast unlöslich in absolutem Alkohol.

N-Methylanhalonidin $C_{13}H_{17}O_3N = (CH_3.O)_2(HO)C_{10}H_7 > N.CH_3$. *B.* Das Jodhydrat entsteht durch Erwärmen von Anhalonidin mit 1 Mol.-Gew. CH_3J in Methylalkohol (H., *B.* **34**, 3014). — $C_{13}H_{17}O_3N.HJ$. Prismen. Schmelzp.: 125—130°. Leicht löslich in Wasser.

N-Methylanhalonidinjodmethylat $C_{14}H_{20}O_3NJ = (CH_3.O)_2(HO)C_{10}H_7 > N(CH_3)_2J$. *B.* Neben N-Methylanhalonidinjodhydrat (s. o.), durch Erwärmen von Anhalonidin mit 2 Mol.-Gew. CH_3J (H., *B.* **34**, 3014). — Tafeln oder Prismen mit $1H_2O$. Schmelzp.: 199°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Platinsalz des Chlorids $(C_{14}H_{20}O_3NCl)_2PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen aus Wasser.

Benzoylanhalonidin $C_{19}H_{19}O_4N = (CH_3.O)_2(HO)C_{10}H_7 > N.CO.C_6H_5$. Täfelchen. Schmelzp.: 189°. In Alkohol viel schwerer löslich als das Dibenzoylderivat (s. u.), unlöslich in Wasser, löslich in Aetzalkalien. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung blau (H., *B.* **34**, 3014).

Dibenzoylanhalonidin $C_{26}H_{23}O_5N = (CH_3.O)_2(C_6H_5.CO.O)C_{10}H_7 > N.CO.C_6H_5$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 125—126°. Leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, unlöslich in Wasser und Alkalien (H., *B.* **34**, 3014).

5) ***Anhalonin** $C_{12}H_{15}O_3N$ (*S. 779*). *Darst.*: KAUDER, *Ar.* **237**, 191. — Secundäre Base. Enthält eine Methoxylgruppe (HEFFTER, *B.* **31**, 1197; vgl. H., *A. Pth.* **40**, 402). — $C_{12}H_{15}O_3N.HAuCl_4$. Hellgelbe Prismen. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — $C_{12}H_{15}O_3N.HJ$. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Methylanhalonin $C_{13}H_{17}O_3N$. *B.* Das HJ-Salz entsteht aus Anhalonin und CH_3J (äquivalente Mengen) in Methylalkohol (H., *B.* **31**, 1198; *A. Pth.* **40**, 402). — Blättchen aus Aether. — $C_{13}H_{17}O_3N.HCl$. Farblose Prismen aus Wasser. — $(C_{13}H_{17}O_3N)_2H_2PtCl_6$. Prismen aus Wasser. — $C_{13}H_{17}O_3N.HJ$. Nadeln.

Methylanhaloninmethylchloroplatinat $(C_{13}H_{17}O_3N.CH_3Cl)_2PtCl_4$. Nädelchen (H., *B.* **31**, 1198).

Methylanhaloninjodmethylat $C_{13}H_{17}O_3N.CH_3J$. *B.* Aus Methylanhalonin (s. o.) und CH_3J in der Wärme (H., *B.* **31**, 1198). — Hellgelbe Blättchen aus Methylalkohol. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 210°.

Nitrosoanhalonin $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_{12}H_{14}O_3N.NO$. *B.* Aus dem Chlorhydrat (Hptw. Bd. III, S. 779) durch $NaNO_2$ (H., *B.* **31**, 1197). — Farblose Prismen (aus Alkohol durch Wasser). Schmelzp.: 59°.

6) ***Lophophorin** $C_{13}H_{17}O_3N$ (*S. 779*). *Darst.*: KAUDER, *Ar.* **237**, 192. — Farblose Tropfen. Enthält eine Methoxyl-, aber keine Methylimid-Gruppe. Optisch inactiv (HEFFTER, *B.* **31**, 1199; *A. Pth.* **40**, 404). — $C_{13}H_{17}O_3N.HCl$. Mikroskopische Nädelchen aus Alkohol.

7) **Anhalamin** $C_{11}H_{15}O_3N = (CH_3.O)_2(HO)C_9H_7 > NH$. *V.* In Anhalonium Lewinii (KAUDER, *Ar.* **237**, 194; vgl. auch: HEFFTER, *B.* **34**, 3005). — Aus mikroskopischen Nädelchen bestehende Kugeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185,5° (H.); 186° (K.). Löslich in Wasser, leicht löslich in Aceton, heissem Alkohol und Alkalien, schwer in Chloroform und Benzol, sehr wenig in Petroleumäther und Aether. Optisch inactiv. Starke Base. Die wässerigen Lösungen der Salze geben mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die beim Erwärmen in Grün übergeht und dann verschwindet. Die Lösung der Base in conc. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz einer Spur Salpeter braunroth. — $C_{11}H_{15}O_3N$. HCl. Blättchen mit $2H_2O$ (aus langsam erkaltetem Wasser). Nadeln mit $1H_2O$ (aus

Alkohol oder rasch eingedampfter wässeriger Lösung). — $(C_{11}H_{15}O_3N.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser. — $(C_{11}H_{15}O_3N)_2H_2SO_4$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol.

Benzoylanhalamin $C_{18}H_{19}O_4N = (CH_3.O)_2(HO)C_9H_7>N.CO.C_6H_5$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 167,5°. Leicht löslich in Chloroform und Alkalien, schwer in Aether und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung blau (H., *B.* **34**, 3007).

Dibenzoylanhalamin $C_{25}H_{23}O_5N = (CH_3.O)_2(C_6H_5.CO.O)C_9H_7>N.CO.C_6H_5$. Prismen aus Aether. Schmelzp.: 128—129°. Leicht löslich in Alkohol uud Chloroform, schwerer in Aether, unlöslich in Wasser und Alkalien (H., *B.* **34**, 3007).

8. *Arginin $C_6H_{14}O_2N_4$ (*S. 779*). Constitution: $NH:C(NH_2).NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ (E. Schulze, Winterstein, *H.* **26**, 12; **34**, 142).

a) ****Actives Arginin*** (*S. 779*). *V.* In Keimpflanzen der gelben und weissen Lupine, der Weisstanne, Fichte und Kiefer (Schulze, *Ch. Ztg.* **21**, 625; Wassilieff, *L. V. St.* **55**, 45). Ueber den Gehalt der Keimpflanzen an Arginin s.: Sch., Winterstein, *H.* **33**, 569. Wird in Coniferen synthetisch aus den den Pflanzen dargebotenen Ammoniumsalzen und Nitraten gebildet (Suzuki, *C.* **1900** II, 126). Findet sich in der Ochsenmilz (Gulewitsch, Jochelsohn, *H.* **30**, 533). — *B.* Aus natürlichem Ornithin (Spl. Bd. II, S. 1237) und Cyanamid (Spl. Bd. I, S. 800) in wässeriger Lösung bei Gegenwart von etwas $Ba(OH)_2$ (Sch., Wi., *B.* **32**, 3191; *H.* **34**, 134). Entsteht reichlich durch Zersetzung der Proteïnstoffe der Keimpflanzen von Abies pectinata und Picea excelsa (Sch., *H.* **24**, 276). Bei der Einwirkung von Papayotin (Emmerling, *B.* **35**, 697), sowie des Bacill. fluorescens liquefaciens auf Blutfibrin (Hptw. Bd. IV, S. 1601), neben anderen Producten (E., Reiser, *B.* **35**, 701). Bei der Selbstgährung der Hefe (Kutscher, *H.* **32**, 72). Aus Protaminen (S. 689) durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (Kossel, *H.* **25**, 177) oder durch Einwirkung von Trypsin (Hptw. Bd. IV, S. 1643) (Ko., *H.* **25**, 190). Bei der Trypsinverdauung des Fibrins (Ku., *H.* **25**, 200). Aus zahlreichen Eiweisskörpern durch Kochen mit 33%iger Schwefelsäure (Ko., Ku., *H.* **25**, 551; **31**, 165). Bei der Hydrolyse des Seidenfibroins (Hptw. Bd. IV, S. 1631) und des Seidenleims (Hptw. Bd. IV, S. 1632) mit Salzsäure (E. Fischer, Skita, *H.* **35**, 221). — *Darst.* Aus Heringstestikeln s.: Gu., *H.* **27**, 180. Aus etiolirten Keimpflanzen von Lupinus luteus s.: Sch., Wi., *H.* **35**, 314). — Rosettenartig gruppirte Tafeln und dünne Prismen. Zersetzt sich bei 207—207,5°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. Giebt bei der Oxydation mit $Ba(MnO_4)_2$ Guanidin (Spl. Bd. I, S. 637) (Bénech, Ku., *H.* **32**, 278), γ-Guanidinobuttersäure und Bernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 282) (Ku., *H.* **32**, 413). Durch Einwirkung von Silbersalzen bei gewöhnlicher Temperatur entsteht eine silberhaltige Base, welche als solche durch fixes Alkali gefällt wird (Unterschied und Trennung von Lysin, S. 665) (Ko., *H.* **25**, 177). Wird beim Kochen mit Natronlauge (nicht aber mit Kalkmilch oder MgO) ähnlich, jedoch weniger vollständig als durch siedendes Barytwasser, in Ornithin und Harnstoff zerlegt (Sch., Wi., *B.* **30**, 2879; *H.* **34**, 143). — $C_6H_{14}O_2N_4.HCl + H_2O$ (Gu., *H.* **27**, 185). Tafelförmige Krystalle. Krystallisirt auch wasserfrei (Sch., *H.* **29**, 330). Leichter löslich in kaltem als in heissem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: $+10,7°$ in wässeriger Lösung (p = 9,3%) (Gu., *H.* **27**, 186, 368). — $^*C_6H_{14}O_2N_4.HNO_3 + {}^1/_2H_2O$. $[\alpha]_D^{20}$: $+9,31°$ in wässeriger Lösung (p = 9,86%) (Gu.). — $^*C_6H_{14}O_2N_4.2HNO_3$. Farblose Nadeln oder warzenförmige Drusen. Schmelzp.: 144,5° bis 145° (unter Zersetzung) (Gu.). — $^*(C_6H_{14}O_2N_4)_2.Cu(NO_3)_2 + 3^1/_2H_2O$ (Gu.) oder $3H_2O$ (vgl. Sch., *H.* **29**, 331). Kugelförmige Aggregate dunkelblauer Nadeln. Schmilzt krystallwasserhaltig bei 112—114°, wasserfrei bei 232—234° (unter Zersetzung) (Gu.). — $^*C_6H_{14}O_2N_4 + AgNO_3 + {}^1/_2H_2O$. Zersetzt sich bei 164°. — $^*C_6H_{14}O_2N_4.HNO_3 + AgNO_3$. 100 Thle. Wasser lösen bei 15,5—16° 13,75 Thle. Eignet sich zur Reindarstellung des Arginins. — $(C_6H_{14}O_2N_4)_3 2H_3PO_4.24WO_3 + 10H_2O$. Sehr kleine Prismen (aus Wasser) (Gu.).

Trennung von anderen „Hexonbasen" und quantitative Bestimmung: Ko., Ku., *H.* **31**, 173.

Dibenzoylarginin $C_{20}H_{22}O_4N_4 = C_6H_{12}O_2N_4(C_7H_5O)_2$. Nadeln oder rhombische Tafeln (aus Wasser). — Schmelzp.: 217—218°. Löslich in 750 Thln. kochendem Wasser, leichter löslich in heissem Alkohol (Gu., *H.* **27**, 209).

b) ***Inactives Arginin.*** *B.* Findet sich neben rechtsdrehendem Arginin (s. o.) unter den Producten der tryptischen Verdauung von Fibrin (Hptw. Bd. IV, S. 1601) (Kutscher, *H.* **28**, 90; **32**, 476). Entsteht aus rechtsdrehendem Arginin durch Erhitzen mit 5 Thln. conc. Schwefelsäure bis zum beginnenden Sieden oder durch Erhitzen des neutralen, wasserfreien Nitrats auf 210—220° (15—20 Minuten) (K., *H.* **32**, 476). — $C_6H_{14}O_2N_4.HNO_3$. Wasserfreie Krystalle. Sintert bei 206°, ist vollständig bei 211° geschmolzen, wobei Zersetzung eintritt. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 5,8 Thle.

10a. Alkaloïd der Aroïdeen. Ueber ein flüchtiges Alkaloïd der Aroïdeen vgl.: Chauliaguet, Hébert, Heim, *C. r.* **124**, 1369.

12. *Alkaloïde in der Quebrachoblancorinde von **Aspidosperma Quebracho** (*S. 780—782*).

1) ***Aspidospermin** $C_{22}H_{30}O_2N_2$ (*S. 780—781*). Giebt mit reiner Ueberchlorsäure keine Färbung; die von {Fraude, *B.* **12**, 1558} beobachtete Rothfärbung tritt nur auf, wenn das Perchlorat mit oxydirend wirkenden Körpern verunreinigt ist (Häussermann, Sigel, *B.* **33**, 3598).

*S. 782, Z. 17 v. u. statt: „A. **196**" lies: „A. **166**".*

S. 782, Z. 5 v. u. statt: „**10.**" *lies:* „**13.**".

S. 782, Z. 2 v. u. statt: „**11. Atisin** $C_{23}H_{31}NO_2$" *lies:* „**14. Atisin** $C_{22}H_{31}NO_2$".

15. ***Atropin** und andere Alkaloïde der Solanaceen (*S. 783—797*).

Zur *Nomenclatur* der Tropingruppe, bezogen auf „Tropan" (S. 608) als Stammkörper, vgl. Willstätter, *B.* **30**, 2692 Anm.

Ueber *quantitative Bestimmung* des Alkaloïdgehaltes der Blätter von Datura stramonium, Hyoscyamus niger und Atropa Belladonna vgl.: Schmidt, *C.* **1900** I, 376.

1) ***Atropin, rac. Tropasäure-Tropinester** $C_{17}H_{23}O_3N$ (*S. 783—794*). Constitution:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-CH_2 \\ \Big| \; CH_3.\dot{N} \quad \dot{C}H.O.CO.CH{<}^{CH_2.OH}_{C_6H_5} \\ CH_2-CH-CH_2 \end{array}$$

(vgl. Willstätter, *B.* **31**, 1538). — *Darst.* aus Hyoscyamin: Man lässt eine mit 0,03 g NaOH versetzte Lösung von 1 g Hyoscyamin (S. 615) in 15 g absolutem Alkohol bei 5° bis zur erfolgten Inactivität (ca. 24 Stunden) stehen, leitet CO_2 ein, engt die abgesaugte Lösung schnell im Vacuum ein und scheidet das Atropin mit Wasser ab (Gadamer, *Ar.* **239**, 305). — 100 Thle. Tetrachlorkohlenstoff lösen bei 17° 1,136 Thle. Atropin (Schindelmeiser, *Ch. Z.* **25**, 129). Ist in reinem Zustand optisch inactiv (vgl. O. Hesse, *A.* **309**, 75; Ga., *A.* **310**, 352; *Ar.* **239**, 294). Atropin spaltet sich bei längerer Berührung mit Wasser in rac. Tropasäure (Spl. Bd. II, S. 933) und Tropin (S. 605) (Ga.). Verhalten im Thierkörper: Wiechowski, *A. Pth.* **46**, 155.

Mikrochemischer Nachweis: Schoorl, *C.* **1901** II, 560. — Volumetrische Bestimmung. Man verdünnt eine Atropinlösung, deren Gehalt annähernd bekannt ist, so weit, dass sie 0,4%ig ist und lässt sie zu einer angesäuerten $^1/_{10}$-Normal-Jodjodkaliumlösung unter Schütteln so lange allmählich zufliessen, bis die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit klar geworden ist. Dann verdünnt man auf ein bekanntes Volumen und bestimmt in einem aliquoten Theile der filtrirten Flüssigkeit das überschüssige freie Jod. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung = 0,0036048 g Atropin (Gordin, Prescott, *Am. Soc.* **20**, 334).

$C_{17}H_{23}O_3N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 165° (H., *A.* **309**, 76). — Thalliumchloridatropinchlorhydrat $C_{17}H_{23}O_3N.HCl.TlCl_3$. Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Leicht löslich in Alkohol (Renz, *B.* **35**, 1114). — *$C_{17}H_{23}O_3N.HCl.AuCl_3$. Blättchen. Schmelzp.: 136° (H.). — $C_{17}H_{23}O_3N.HBr$. Nadeln. Schmelzp.: 162° (H.). — $C_{17}H_{23}O_3N.HBr.AuCl_3$. Rothbraune Schuppen. Schmelzp.: 144° (Jowett, *Soc.* **71**, 681). — $C_{17}H_{23}O_3N.HBr.AuBr_3$. Aus dem Hydrobromid und Goldchlorid in Gegenwart von überschüssiger Bromwasserstoffsäure (J.). Chocoladenbraune Prismen. Schmelzp.: 120°. — $C_{17}H_{23}O_3N.HJ.J_8$. *B.* Man fügt zu einer warmen Lösung von 30 g Jod in 500 ccm Chloroform 20 g Atropin oder man fügt eine wässerige, höchstens 0,5%ige Lösung von Atropin zu einer Jodjodkaliumlösung von wenigstens 1% Jodgehalt bis die über dem Niederschlag schwimmende Flüssigkeit klar wird (G., P., *Am. Soc.* **20**, 329, 711). Dunkelbraunes Pulver. Dunkelgrüne Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 140° (schon bei 90° entweicht Jod). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in Aether, Chloroform, Benzol und CS_2, sehr leicht in heissem Alkohol. Wird von heissem Wasser zersetzt. — $C_{17}H_{23}O_3N.HJ.HgJ_2$. *B.* Man schüttelt eine alkoholische Lösung von Atropin und Jod mit Quecksilber unter gelindem Erwärmen (G., P., *Am. Soc.* **20**, 331, 715). Glänzende, gelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 89—90°. Schwer löslich in Aether und Chloroform, sehr leicht in heissem Alkohol, theilweise löslich in heissem Wasser. Giebt beim Behandeln mit überschüssigem Jodkalium in verdünntem Alkohol das Salz $(C_{17}H_{23}O_3N.HJ)_2HgJ_2$. (Weisse, seideartige Nadeln. Schmelzp.: 98—99°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol, vollkommen löslich in heissem Wasser). — $(C_{17}H_{23}O_3N)_3(HJ)_3Bi_2J_6$. Aus Atropinsalzlösung und Jod-

wismuthjodkaliumlösung (P., *Am. Soc.* **20**, 98). Hexagonale Krystalle aus Alkohol, unlöslich in Eisessig, Aether, Chloroform und Benzol. — Das *Sulfat schmilzt, über H_2SO_4 getrocknet, bei 183—184,5°, ohne vorheriges Trocknen bei ca. 160° (GA.). — *Oxalat $(C_{17}H_{23}O_3N)_2H_2C_2O_4$. Prismen. Schmelzp.: 190—191° (H.).

Ueber *Rechtsatropin und *Linksatropin von LADENBURG (*S. 784*) vgl.: GA., *Ar.* **239**, 301).

Atropin-o-Xylylenchlorid $C_{42}H_{54}O_6N_2Cl_2 = C_6H_4(CH_2Cl.C_{17}H_{23}O_3N)_2$. *B.* Aus dem Bromid (s. u.) durch folgeweise Behandlung mit feuchtem Ag_2O und Salzsäure (SCHOLTZ, *Ar.* **237**, 203). — $C_{42}H_{54}O_6N_2Cl_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 240—241°. — $C_{42}H_{54}O_6N_2Cl_2.2AuCl_3$. Schmelzp.: 78°.

Atropin-o-Xylylenbromid $C_{42}H_{54}O_6N_2Br_2 = C_6H_4(CH_2Br.C_{17}H_{23}NO_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung der Componenten in kalter, alkoholischer Lösung (SCH., *Ar.* **237**, 202). — Nadeln. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform.

***Tropin, Tropanol** $C_8H_{15}ON$ (*S. 785—786*). Constitution:

```
H2C—CH——CH2
 |   N.CH3  CH.OH.
H2C—CH——CH2
```

(WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1538). *B.* Durch elektrolytische Reduction von Tropinon (S. 610) (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 96362; *C.* **1898** I, 1251) neben Pseudotropin (S. 616) (MERCK, D.R.P. 115517; *C.* **1900** II, 1168). Durch Reduction von Tropinon mit Zinkstaub + Jodwasserstoffsäure, neben Pseudotropin und Tropan (S. 608) (W., IGLAUER, *B.* **33**, 1173). Entsteht neben Pseudotropin, wenn man krystallisirtes Bromhydrat des Tropidins (S. 606) mit etwa 1 Mol.-Gew. rauchender, wässeriger Bromwasserstoffsäure 36—48 Stunden bei 35° schüttelt, mit Wasser verdünnt und dann in kleinen Portionen auf 160° erhitzt (LADENBURG, *B.* **35**, 1160, 2295; vgl. dazu W., *B.* **35**, 1870). — Auch das aus Hyoscyamin (S. 615) durch Spaltung in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur gewonnene Tropin ist optisch inactiv (GADAMER, *Ar.* **239**, 320). Tropin giebt bei der elektrolytischen Oxydation Tropinon (M., D.R.P. 118607; *C.* **1901** I, 712). Wird von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu Tropigenin (vgl. S. 614), in schwefelsaurer Lösung zu Tropinon oxydirt (W., *B.* 33, 1168). Beim Erhitzen in Aether oder Xylol mit Natrium wird der Hydroxylwasserstoff durch Natrium ersetzt; die Natriumverbindung lässt sich mit Säurechloriden oder mit Alkylhalogeniden umsetzen (SCHERING, D.R.P. 108223; *C.* **1900** I, 1082). — $*(C_8H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 197,5° (Zersetzung) (L.). — $*C_8H_{15}ON.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 203,5° (L.). — *Pikrat. Trapezförmige oder langgestreckte sechsseitige Tafeln. Färbt sich oberhalb 270° dunkel und zersetzt sich bei ca. 275°, ohne zu schmelzen. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 0,462 Thle. (W., I.).

Pseudotropin, Stereoisomeres des Tropins, *s. Hptw. Bd. III, S. 795 und Spl. Bd. III, S. 616.*

Tropinäthylenchlorbromid $C_{10}H_{19}ONClBr = C_8H_{15}ON{<}^{CH_2.CH_2Br}_{Cl}$. *B.* Durch Digeriren von Tropinäthylenbromid (s. u.) mit AgCl (VAN SON, *Ar.* **235**, 689). — Platinsalz. Schmelzp.: 215° (Zersetzung). — Goldsalz. Schmelzp.: 206—207°.

Tropinäthylenbromid $C_{10}H_{19}ONBr_2 = C_8H_{15}ON{<}^{CH_2.CH_2Br}_{Br}$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Tropin (s. o.) und Aethylenbromid auf dem Wasserbade (Rohre) und Reinigen aus absolutem Alkohol (v. S., *Ar.* **235**, 688). — Weisse Tafeln. Schmelzp.: 205—206°. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Tauscht mit kalter $AgNO_3$-Lösung das am N sitzende Bromatom gegen NO_3 um. — Platinsalz. Säulen. Schmelzp.: 215°. — Goldsalz. Blätter. Schmelzp.: 206—207° (v. S., *C.* **1898** II, 890).

Tropinbromäthylenbromid, Tropinneurintribromid $C_{10}H_{18}ONBr_3 = C_8H_{15}ON{<}^{CHBr.CH_2Br}_{Br}$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Tropinneurinbromid (s. u.) in alkoholischer Lösung (v. S., *Ar.* **235**, 692; *C.* **1899** I, 119). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich im Gemisch von Alkohol und Aether. — Goldsalz. Schmelzp.: 214—215°.

Tropinvinylhydroxyd, Tropinneurin $C_{10}H_{19}O_2N = C_8H_{15}ON{<}^{CH:CH_2}_{OH}$. *B.* Durch Einwirkung von überschüssigem Ag_2O auf Tropinäthylenbromid (s. o.) bei 100° in wässeriger Lösung (v. S., *Ar.* **235**, 691; *C.* **1899** I, 119). — Alkalisch reagirende Flüssigkeit. — $PtCl_4$-Doppelsalz. Gelbrothe Blättchen. Schmelzp.: 214°. — $AuCl_3$-Doppelsalz. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 223°. Leicht löslich in heissem Wasser. — Bromid $C_{10}H_{18}ONBr$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Tropinoxyäthylhydroxyd, Tropincholin $C_{10}H_{21}O_3N = C_8H_{15}ON{<}^{CH_2.CH_2.OH}_{OH}$.

B. Das Chlorid $C_{10}H_{20}O_2NCl$ entsteht aus Tropin (S. 605) und 2-Chloräthylalkohol (Spl. Bd. I, S. 78) bei 100° unter Druck (v. S., *Ar.* **235**, 687; *C.* **1898** II, 889). — $(C_{10}H_{20}O_2NCl)_2PtCl_4$. Prismen. Schmelzp.: 216—217°. — $C_{10}H_{20}O_2NCl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 216°. — Nitrat $C_{10}H_{20}O_2N.NO_3$. Durch längeres Kochen der wässerigen Lösung von Tropinäthylenbromid (S. 605) mit überschüssigem $AgNO_3$ (v. S., *C.* **1899** I, 119).

Tropinbetaïn $C_{10}H_{19}O_4N = C_8H_{15}ON{<}^{CH_2.CO_2H}_{OH}$. *B.* Das Chlorid entsteht durch 3-stdg. Erhitzen von Tropin (S. 605) mit 2 Thln. Monochloressigsäure auf 130° als farbloser Syrup (v. S., *Ar.* **235**, 685; *C.* **1898** II, 889). — $(C_{10}H_{18}O_3NCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Schmelzp.: 227°. — $C_{10}H_{18}O_3NCl.AuCl_3 + H_2O$. Schmelzp.: 223—224°.

o-Xylylenchlorbromidmonotropin $C_{16}H_{23}ONClBr = C_6H_4(CH_2Br)(CH_2Cl.C_8H_{15}ON)$. *B.* Aus dem Bromid (s. u.) mittels AgCl in Wasser (Scholtz, *Ar.* **237**, 204). — $(C_{16}H_{23}ONClBr)_2PtCl_4$. Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 196°. — $C_{16}H_{23}ONClBr.AuCl_3$. Schmelzpunkt: 62°. Unlöslich in Wasser.

o-Xylylenbromidmonotropin $C_{16}H_{23}ONBr_2 = C_6H_4(CH_2Br)(CH_2Br.C_8H_{15}ON)$. *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 32) auf 1 Mol.-Gew. Tropin (S. 605) in Alkohol oder Chloroform (Sch., *Ar.* **237**, 204). — Würfel (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 160°.

Tropin-o-Xylylenchlorid $C_{24}H_{38}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4(CH_2Cl.C_8H_{15}NO)_2$. *B.* Aus dem Bromid (s. u.) (Sch., *Ar.* **237**, 203). — $C_{24}H_{38}O_2N_2Cl_2.PtCl_4$. Mikroskopische Nadeln. Unlöslich in Wasser. — $C_{24}H_{38}O_2N_2Cl_2.2AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 228—229°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Tropin-o-Xylylenbromid $C_{24}H_{38}O_2N_2Br_2 = C_6H_4(CH_2Br.C_8H_{15}NO)_2$. *B.* Durch Erwärmen der Componenten in alkoholischer Lösung (Sch., *Ar.* **237**, 203). — Tafeln. Schmelzp.: 230—231°. Schwer löslich in Alkohol.

Lactyltropeïn, Tropeïn der Milchsäure, Lactyltropin $C_{11}H_{19}O_3N = C_8H_{14}NO.CO.CH(OH).CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Milchsäure (Spl. Bd. I, S. 221) auf Tropin (S. 605) in salzsaurer Lösung bei 70—100° (Merck, D.R.P. 79870; *Frdl.* **IV**, 1208). — Nadelbündel. Schmelzp.: 74—75°. Leicht löslich. — $C_{11}H_{19}O_3N.HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{19}O_3N.HJ$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{11}H_{19}O_3N.HNO_3$. Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol.

***Benzoyltropeïn** $C_{15}H_{19}O_2N + 2H_2O = C_8H_{14}NO.CO.C_6H_5 + 2H_2O$ (*S. 787*). *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung des Tropins (S. 605) (Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 106492; *C.* **1900** I, 1081). — Kp: 175—180°. Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt.

***Oxytoluyltropeïn, Homatropin** $C_{16}H_{21}O_3N = C_8H_{14}NO.CO.CH(OH).C_6H_5$ (*S. 788*). *Darst.* Durch 3—4-stdg. Einleiten von HCl in eine Mischung von 7 Thln. Tropin (S. 605), 10 Thln. Mandelsäure (Spl. Bd. II, S. 922—923) und 2 Thln. Wasser bei 110—120° (Täuber, D.R.P. 95853; *Frdl.* **IV**, 1211).

Nortropidin, Nortropen(2) $C_7H_{11}N$ =

```
CH2—CH—CH
 |    NH  CH
CH2—CH—CH2
```

B. Durch Reduction von N-Chlornortropidin (s. u.) (Willstätter, Iglauer, *B.* **33**, 1640). — Kp: (corr.) 160°. Mit Wasser mischbar.

N-Chlornortropidin $C_7H_{10}NCl$ =

```
CH2—CH—CH
 |    N.Cl CH
CH2—CH—CH2
```

B. Durch Einwirkung wässeriger, unterchloriger Säure auf Tropidin (s. u.) (W., I., *B.* **33**, 1639). — Oel. Kp_{15}: 79° bis 80°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Mineralsäuren. Wird von Reductionsmitteln in Nortropidin (s. o.) übergeführt.

***Tropidin, Tropen(2)** $C_8H_{13}N$ (*S. 788—789*). Constitution:

```
CH2—CH—CH
 |    N.CH3 CH
CH2—CH—CH2
```

(Willstätter, *B.* **31**, 1540). *B.* Durch Erhitzen seines Chlormethylats (S. 607) (Merling, *B.* **24**, 3120; D.R.P. 69090; *Frdl.* **III**, 978). Durch Behandlung von Isotropylamin (S. 614) in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumnitrit (W., Müller, *B.* **31**, 2664). 1-Dimethylaminocyclohepten(4) (S. 609—610) addirt 2 At. Brom; dieses Additionsproduct verwandelt sich beim Eindampfen der ätherischen Lösung in ein Bromtropanbrommethylat, das beim Erwärmen mit

Natronlauge Tropidinbrommethylat liefert; letzteres wird in das Chlormethylat verwandelt, welches beim Erhitzen Tropidin liefert (Synthese) (W., *B.* **34**, 142; *A.* **317**, 358). Neben Pseudotropin (S. 616), durch Erhitzen von 3-Bromtropan (S. 608) mit 10%iger Schwefelsäure auf 200—210° (W., *B.* **34**, 3165). — Ueber Rückführung in Tropin (S. 605) vgl.: LADENBURG, *B.* **23**, 1780, 2225; **35**, 1159, 2295; Höchster Farbw., D.R.P. 69090; *Frdl.* III, 978; W., *B.* **35**, 1870. Durch Einwirkung wässeriger, unterchloriger Säure entsteht N-Chlornortropidin (S. 606) (W., IGLAUER, *B.* **33**, 1639).

Tropidinchlormethylat $C_9H_{16}NCl = C_8H_{13}N.CH_3Cl$. *B.* Scheint in kleiner Menge aus dem als „Hydrochor-α-Methyltropidin" (s. u.) bezeichneten Gemenge beim Erhitzen auf 100° zu entstehen (W., *A.* **317**, 333, 342, 344). Aus dem entsprechenden Jodmethylat (s. u.) durch Chlorsilber (W., *B.* **34**, 142; *A.* **317**, 360). — $(C_8H_{13}N.CH_3Cl)_2PtCl_4$. Rhombische (STEINMETZ, *A.* **317**, 342) Prismen. Schmelzp.: 237° (unter Zersetzung). — $C_8H_{13}N.CH_3Cl.AuCl_3$. Sechsseitige Täfelchen. Schmelzp.: 253°.

***Tropidinjodmethylat** $C_9H_{16}NJ = C_8H_{13}N.CH_3J$ (vgl. *S. 789, Z. 15 v. o.*). Krystalle. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in 9 Thln. 99%igem Alkohol. Zersetzt sich bis 300° nicht (W., *A.* **317**, 360).

***„Methyltropidine"** $C_9H_{15}N$ (*S. 789*). a) *α-Methyltropidin (*S. 789*). Ist als Dimethylaminocycloheptadiën erkannt; wahrscheinlich ist es die $\Delta^{2,4}$-Verbindung: $\begin{matrix} CH_2.CH[N(CH_3)_2].CH \\ CH_2 —— CH - CH \end{matrix} \gg CH$ (vgl. W., *A.* **317**, 335). — *B.* Durch Einwirkung von Dimethylamin (Spl. Bd. I, S. 598) auf das Monohydrobromid des Cycloheptatriëns (Spl. Bd. I, S. 32) in trockener Benzollösung (Synthese) (W., *B.* **34**, 136; *A.* **317**, 279). — Siedet im Vacuum, ohne Umlagerung zu erleiden. Kp_{10}: 66°. D^{14}_4: 0,9125. D^{20}_4: 0,9075. Durch Reduction mit Natrium in Alkohol entsteht 1-Dimethylaminocyclohepten(4) (S. 609—610) (W., *A.* **317**, 279). — *$(C_9H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$ (*S. 789, Z. 25 v. o.*). Orangerothe Prismen. Schmelzp.: 172° bis 173° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem, löslich in heissem Wasser. — *$C_9H_{15}N.HCl.AuCl_3$ (*S. 789, Z. 26 v. o.*). Broncegelbe Blättchen. Schmilzt unscharf bei 99°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, löslich in heissem Wasser.

***α-Methyltropidinjodmethylat** $C_9H_{15}N.CH_3J$ (*S. 789*). {Die freie Base zerfällt beim Kochen in Tropiliden, Trimethylamin und Wasser}; ein kleiner Theil liefert α-Methyltropidin zurück (W., *A.* **317**, 279).

b) *β-Methyltropidin (*S. 789*). Ist als Dimethylaminocycloheptadiën erkannt; wahrscheinlich ist es die $\Delta^{1,6}$-Verbindung: $\begin{matrix} CH_2.CH:CH \\ CH_2.CH_2.CH \end{matrix} \gg C.N(CH_3)_2$ (W., *A.* **317**, 271).

β-Methyltropidinchlormethylat $C_9H_{15}N.CH_3Cl$. — $(C_9H_{15}N.CH_3Cl)_2PtCl_4$. Orangegelbe, glasglänzende Krystalle (MERLING, *B.* **24**, 3125).

***Jodmethylat des β-Methyltropidins** $C_9H_{15}N.CH_3J$ (*S. 789*). *Ist zu streichen.*

Bromtropidin, 2-, 3- oder 4-Bromtropen(2) *s. Hptw. Bd. IV, S. 74, Z. 15 v. u.*

***Hydrochlor-α-Methyltropidin** $C_9H_{16}NCl$ (*S. 789, Z. 22—18 v. u.*). Ist ein Gemenge mehrerer Dimethylaminochlorcycloheptene (W., *A.* **317**, 331, 338). Lagert sich beim Erhitzen auf 100° zum kleinen Theil in ein Gemisch von viel Isotropidinchlormethylat (s. u.) mit wenig Tropidinchlormethylat (s. o.) um; der nicht isomerisirte Antheil giebt mit überschüssiger Sodalösung ein Alkamin.

Isotropidin $C_8H_{13}N = \begin{matrix} CH—CH——CH_2 \\ N(CH_3)\ CH_2 \\ CH—CH——CH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von Methylamin auf 1,4-Dibromcyclohepten(2) (W., *A.* **317**, 370). — Isolirt in Form seiner Halogenmethylate (s. u.).

Isotropidinchlormethylat $C_9H_{16}NCl$, wahrscheinlich $\begin{matrix} CH—CH——CH_2 \\ N(CH_3)_2Cl\ CH_2 \\ CH—CH——CH_2 \end{matrix}$ (W., *A.* **317**, 337). *B.* Ein Theil des als Hydrochlor-α-Methyltropidin" bezeichneten Gemenges (vgl. oben) lagert sich beim Erhitzen auf 100° in Isotropidinchlormethylat um (W., *A.* **317**, 332, 339, 340). — $(C_8H_{13}N.CH_3Cl)_2PtCl_4$. Prismen aus Wasser. Aus verdünnten Lösungen flächenreiche, tafelförmige, monokline (GROTH, STEINMETZ) Krystalle. Schmelzpunkt: 234—235° (unter Zersetzung) (W., *A.* **317**, 371). — $C_8H_{13}N.CH_3Cl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln und Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 255—257° (unter Zersetzung) (W.).

Isotropidinjodmethylat $C_9H_{16}NJ$. Farblose, vierseitige Tafeln, oft in NaCl-ähnlichen Formen. Schmelzp.: 293° (unter Zersetzung) (W., *A.* **317**, 370).

***Tropidinhydrobromid** $C_8H_{14}NBr$ (*S. 789*). a) *α-Verbindung (*S. 789*). 3-Bromtropan

```
CH2—CH——CH2
 |   N.CH3  CHBr
CH2—CH——CH2
```

(vgl. W., *B.* **34**, 3164). *B.* Das HBr-Salz entsteht durch Erhitzen von Tropin (S. 605) mit 3—4 Thln. bei 0° gesättigter HBr-Lösung auf 180° (VAN SON, *C.* **1898** II, 666). — Oel. $Kp_{17,5}$: 109—109,5° (W.). Das Bromatom ist weder durch Silberoxyd, noch durch Alkalien, Alkaliacetate oder flüssiges Ammoniak gegen Hydroxyl, Amid u. s. w. auszutauschen; bei der Einwirkung der genannten Verbindungen entsteht entweder Tropidin (S. 606) oder ein höher molekulares, amorphes Product. Durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren auf 200° bildet sich ein Gemisch von Tropidin und Pseudotropin (S. 616). Das Jodmethylat giebt bei der Reduction Tropanjodmethylat (s. u.). — $C_8H_{14}NBr.HCl$. Farblose Prismen. Schmelzp.: 204—205°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. — $C_8H_{14}NBr.HCl.HgCl_2$. Weisse, federige Krystalle. Schmelzp.: 165°. — $(C_8H_{14}NBr.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln. Schmelzp.: 218—220°. Leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{14}NBr.HCl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in warmem Wasser. — *$C_8H_{14}NBr.HBr$. Farblose Sterne (aus Alkohol). Schmelzp.: 216—217°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Tropidinhydrojodid $C_8H_{14}NJ$. — $C_8H_{14}NJ.HCl$. *B.* Aus dem HJ-Salz (s. u.) durch feuchtes AgCl (v. S., *C.* **1898** II, 665). Farblose Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 182°. — *$C_8H_{14}NJ.HJ$ (*S. 789, Z. 3 v. u. als* „**Tropinjodid** *$C_8H_{15}NJ_2$*“ *aufgeführt*). Schmelzpunkt: 205—206°. — $C_8H_{14}NJ.HCl.HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 140—141°. — *$(C_8H_{14}NJ.HCl)_2PtCl_4$ (*S. 790, Z. 5 v. o.*). Braune Prismen. Schmelzp.: 200°. — $C_8H_{14}NJ.HCl.AuCl_3$. Sternförmige, gelbe Krystalle. Schmelzp.: 167—168°.

***Norhydrotropidin, Nortropan** $C_7H_{13}N$ (*S. 790*). Constitution:

```
              (1)
(7)CH2—CH—CH2(2)
    |   NH   CH2(3).
   CH2—CH—CH2(4)
   (6)  (5)
```

Bezifferung vgl.: WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 268. *B.* Durch Reduction des bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Tropan (s. u.) entstehenden Imidchlorids (W., IGLAUER, *B.* **33**, 1641).

***Nitrosonortropan** $C_7H_{12}ON_2 = C_7H_{12}N.NO$ (*S. 790*). Prismen aus Wasser. Schmelzpunkt: 135° (W., I., *B.* **33**, 1641).

***Hydrotropidin, Tropan** $C_8H_{15}N$ (*S. 790*). Constitution:

```
H2C—CH——CH2
  |  N.CH3  CH2
H2C—CH——CH2
```

(WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1540). *B.* Durch gelindes Erwärmen von Tropinon (S. 610) mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure (W., IGLAUER, *B.* **33**, 1175). 1-Dimethylaminocyclohepten(4) (S. 609—610) addirt HCl zu 1-Dimethylamino-4-Chlorcycloheptan (S. 610), welches beim Erwärmen in Tropanchlormethylat (s. u.) übergeht; letzteres liefert bei der Destillation Tropan (Synthese) (W., *B.* **34**, 140; *A.* **317**, 326). — *Darst.* Das {nach LADENBURG oder MERLING dargestellte Präparat} ist nie ganz rein, sondern enthält immer geringe Mengen Tropidin (S. 606) (Prüfung darauf mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung); man reinigt es durch mehrfaches Behandeln mit Brom in Eisessiglösung und Trennung des Hydrotropidins vom Tropidindibromid (Hptw. Bd. III, S. 789) (W., *B.* **30**, 723). — Kp: 167° (W., I.). — *$(C_8H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Hellorangerothe, sehr breite Nadeln aus warmem Wasser, die beim Erkalten der Flüssigkeit in quadratische rothe Täfelchen zerfallen. Schmelzp.: 219° (unter Zersetzung) (W., I.). — $C_8H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Krystallblätter aus Alkohol. Schmelzpunkt: 234—235° (unter Zersetzung). — Pikrat. Goldgelbe Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 280—281° (unter Zersetzung) (W., *A.* **317**, 326).

Tropanchlormethylat $C_9H_{18}NCl = C_8H_{15}N.CH_3Cl$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Dimethylamino-4-Chlorcycloheptan (S. 610) (W., *B.* **34**, 140; *A.* **317**, 318, 322, 324). — Hygroskopische, vierseitige Tafeln. — $C_8H_{15}N.CH_3Cl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus heissem Alkohol); ist, im Vacuum getrocknet, krystallwasserfrei; schmilzt oberhalb 290° unter Zersetzung (W., *B.* **30**, 725; *A.* **317**, 324).

Tropanjodmethylat $C_9H_{18}NJ = C_8H_{15}N.CH_3J$. *B.* Tropan (s. o.) wird in der fünffachen Menge $CH_3.OH$ gelöst und unter Kühlung mit CH_3J versetzt (W., *B.* **30**, 724). Aus dem Chlormethylat (s. o.) durch Umsetzung mit KJ (W., *A.* **317**, 325). Aus 2-Bromtropanbrommethylat (S. 609) durch Reduction mit Zinkstaub + Jodwasserstoffsäure (W., *A.* **317**, 357). — Kochsalzähnliche Krystalle (aus heissem Wasser). Ziemlich schwer lös-

lich in heissem Methylalkohol und schwer löslich in heissem Alkohol. Giebt, mit Ag_2O behandelt, bei nachfolgender Destillation in wässeriger Lösung Methylhydrotropidin (s. u.).

3-Bromtropan s. *Tropidin-Hydrobromid, S. 608.*

2-Bromtropan-Chlormethylat $C_9H_{17}NClBr = \begin{array}{l} CH_2-CH-\!\!\!-\!\!\!-CHBr \\ \mid \quad ClN(CH_3)_2 \; CH_2 \\ CH_2-CH-\!\!\!-\!\!\!-CH_2 \end{array}$. *B.* Aus dem entsprechenden Brommethylat (s. u.) (W., *A.* **317**, 356). — Platinsalz $(C_8H_{14}NBr.CH_3Cl)_2PtCl_4$. Reguläre Kryställchen. Schmelzp.: 246—247° (unter Zersetzung).

2-Bromtropan-Brommethylat $C_9H_{17}NBr_2 = C_8H_{14}NBr.CH_3Br$. *B.* Beim Eindampfen der ätherischen Lösung des Dibromadditionsproductes des 1-Dimethylaminocycloheptens(4) (s. u.) (W., *B.* **34**, 142; *A.* **317**, 354). — Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Schmelzp.: 296° (unter Aufschäumen). Giebt mit Natriumamalgam Δ^3-Methyltropan (s. u.), mit Zinkstaub + Jodwasserstoffsäure Tropanjodmethylat (S. 608), beim Erwärmen mit Natronlauge das Brommethylat des Tropidins (S. 606—607).

2-Bromtropan-Jodmethylat $C_9H_{17}NBrJ$. Prismen aus Alkohol. Färbt sich gegen 200° dunkler und schmilzt bei ca. 262° unter Aufschäumen (W., *A.* **317**, 356).

6-Bromtropan-Chlormethylat $C_9H_{17}NClBr = \begin{array}{l} CH_2-\!\!\!-CH-\!\!\!-\!\!\!-CH_2 \\ \mid \quad ClN(CH_3)_2 \; CH_2 \\ CHBr-CH-\!\!\!-\!\!\!-CH_2 \end{array}$. — $(C_8H_{14}NBr.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ Blättchen. Schmelzp.: 250° (unter Zersetzung) (W., *A.* **317**, 365).

6-Bromtropan-Brommethylat $C_9H_{17}NBr_2 = C_8H_{14}NBr.CH_3Br$. *B.* Aus dem 1-Dimethylaminocyclohepten(3) (s. u.) durch Eindampfen der ätherischen Lösung des Dibromadditionsproductes (W., *A.* **317**, 352, 364). — Durch Einwirkung von Alkali scheint Isotropidin (S. 607) zu entstehen.

Jodtropan s. *Tropidin-Hydrojodid, S. 608.*

2-Jodtropan-Jodmethylat $C_9H_{17}NJ_2 = C_8H_{14}NJ.CH_3J$. *B.* Durch Einwirkung von Jod in Chloroform auf das in Chloroform gelöste Δ^4-Methyltropan (s. u.) (W., *A.* **317**, 357). — Vierseitige Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 251—252° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in warmem Alkohol.

„Methylhydrotropidin", „Δ^3-Methyltropan", 1-Dimethylaminocyclohepten(3) $C_9H_{17}N = \begin{array}{l} CH_2.CH[N(CH_3)_2].CH_2 \\ \mid \qquad\qquad\qquad CH \\ CH_2-\!\!\!-CH_2-\!\!\!-CH \end{array}$. (vgl. W., *B.* **31**, 1543; **34**, 137). *B.* Neben der Δ^4-Base (s. u.) durch Reduction von α-Methyltropin (Hptw. Bd. III, S. 786) mit Natrium in alkoholischer Lösung und am reinsten bei der Reduction von 2-Bromtropanbrommethylat (s. o.) mit Zinkstaub oder Natriumamalgam (W., *B.* **34**, 138; *A.* **317**, 295). Die durch Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd auf das Tropanjodmethylat (S. 608) entstandene stark alkalische Lösung von Tropanmethylammoniumhydroxyd wird destillirt; ausser dem Δ^3-Methyltropan wird etwas Tropan zurückgebildet (W., *B.* **30**, 726; *A.* **327**, 293). — Oel von unangenehmem, an Coniin erinnerndem Geruch. Entfärbt in schwefelsaurer Lösung Permanganat. Kp: 188—189° (corr.). D^{14}_4: 0,8899. Addition von Brom und Umlagerung des entstandenen Dibromids führt zum 6-Bromtropan-Brommethylat (s. o.). Verwandelt sich beim Kochen nicht in ein Isomeres und erleidet durch Kochen mit Salzsäure keine Spaltung. Giebt mit HCl-Gas 1-Dimethylamino-4-Chlorcycloheptan (S. 610) (W., *A.* **317**, 328). — $(C_9H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$. Prismen, bei 191—193° sich zersetzend. Sehr wenig löslich in Salzsäure, beim Kochen damit nicht veränderlich. — $C_9H_{17}N.HCl.AuCl_3$. Prismen. Schmilzt bei 77,5—78,5° und zersetzt sich bald darauf. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — Pikrat. Nadeln. Schmelzp.: 157—158°.

Chlormethylat $C_{10}H_{20}NCl = C_9H_{17}N.CH_3Cl$. — Goldsalz $C_9H_{17}N.CH_3Cl.AuCl_3$. Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: ca. 135° (unter Zersetzung). Unlöslich in kaltem Wasser (W., *B.* **30**, 727). — **Jodmethylat** $C_9H_{17}N.CH_3J$. *Darst.* „Methylhydrotropidin" (s. o.) wird in alkoholisch-ätherischer Lösung mit JCH_3 versetzt (W., *B.* **30**, 726; *A.* **317**, 300). Nadeln aus absolutem Alkohol, Tafeln aus $CH_3.OH$. Schmelzp.: 236—240° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol und kaltem $CH_3.OH$, unlöslich in Aether. Giebt mit Ag_2O in wässeriger Lösung eine alkalische Lösung von „Methylhydrotropidinmethylammoniumoxydhydrat", welche beim Destilliren der Hauptreaction nach Trimethylamin (Spl. Bd. I, S. 599) und Hydrotropiliden (Spl. Bd. I, S. 31) liefert.

„Δ^4-Methyltropan", 1-Dimethylaminocyclohepten(4) $C_9H_{17}N = \begin{array}{l} CH_2.CH[N(CH_3)_2].CH_2 \\ CH_2-\!\!\!-CH=\!\!=CH \end{array}\!\!>CH_2$ (zur Constitution vgl. W., *A.* **317**, 349). *B.* Bei der Reduction

von α-Methyltropidin (S. 607) mit Natrium in alkoholischer Lösung (W., *B.* **34**, 137; *A.* **317**, 285). — Aehnlich dem Tropidin riechende Base. Kp: 189° (corr.). D^{14}_4: 0,8866. Durch Addition von Brom entsteht ein Dibromid, das sich schon beim Eindampfen der ätherischen Lösung in 2-Bromtropan-Brommethylat (S. 609) umlagert. Jod in Chloroform liefert direct 2-Jodtropan-Jodmethylat (S. 609). — $(C_9H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. Schmelzp.: 178—179° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, siedendem Alkohol und kalter verdünnter Salzsäure, löslich in 7,7—7,8 Thln. siedendem Wasser. Beim Verdunsten der Lösung in warmer conc. Salzsäure scheidet sich ein Platinsalz der Zusammensetzung $C_{18}H_{38}N_2Cl_8Pt$ (längliche, sechsseitige Tafeln) ab. Beim längeren Erhitzen oder beim wiederholten Abdampfen seiner Lösungen entsteht ein krystallinisches, platinreicheres Umwandelungsproduct (Schmelzp.: 155—160° unter Zersetzung), das sich nicht in das ursprüngliche Salz zurückverwandeln lässt. — Pikrat $C_9H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$. Pleochromatische Nadeln. Schmelzp.: 163—165°. Löslich in 7—7,5 Thln. siedendem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol.

Jodmethylat $C_9H_{17}N.CH_3J$. Prismen. Schmelzp.: 226—227°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol, sehr wenig in Aceton (W., *B.* **34**, 137; *A.* **317**, 289).

Hydrochlorbase aus Δ³- oder Δ⁴-Methyltropan, 1-Dimethylamino-4-Chlor-cycloheptan $C_9H_{18}NCl$ =

$$\begin{array}{l} CH_2.CH[N(CH_3)_2].CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad CH_2 \\ CH_2 — CH_2 — CHCl \end{array}$$

a) Gemenge der cis- und trans-Form. *B.* Durch Anlagerung von HCl an Δ³- oder an Δ⁴-Methyltropan (S. 609) (W., *A.* **317**, 320, 328). — Oel von narkotischem, süsslichem Geruch, mischbar mit Aether. Geht durch Erhitzen auf 100° grossentheils, auf 200° vollständig in Tropanchlormethylat (S. 608) über. Das Präparat aus Δ³-Methyltropan ist in Bezug auf die Salze nicht ganz übereinstimmend mit dem Präparate aus Δ⁴-Methyltropan, was wohl seinen Grund in verschiedenem Mengenverhältniss der beiden möglichen cis-trans-Isomeren hat.

Salze des Präparates aus Δ³-Methyltropan: $C_9H_{18}NCl.HCl.AuCl_3$. Nadeln mit wechselndem Schmelzpunkt. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser. — $(C_9H_{18}NCl.HCl)_2PtCl_4$. Täfelchen. Zersetzungspunkt: 178°.

Salze des Präparates aus Δ⁴-Methyltropan: Chlorhydrat. In Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Masse. — $(C_9H_{18}NCl.HCl)_2PtCl_4$. Krystallisirt in zwei Formen: zugespitzten prismatischen Krystallen und annähernd rautenförmigen Täfelchen. Schmelzpunkt: 168° (unter Gasentwickelung). Ziemlich schwer löslich in kalter, sehr leicht in warmer conc. Salzsäure.

b) trans-Form. *B.* Wenn man das Gemenge von cis- und trans-Form, welches bei der Anlagerung von HCl an Δ³- oder Δ⁴-Methyltropan erhalten wird (vgl. oben), auf dem Wasserbade erhitzt, geht nur die cis-Form in Tropanchlormethylat über, von welchem die trans-Form durch Aether getrennt werden kann (W., *A.* **317**, 330). — Oel. Geht erst beim Erhitzen auf 200° in Tropanchlormethylat über. — $(C_9H_{18}NCl.HCl)_2PtCl_4$. Schmilzt unter Zersetzung scharf bei 183°.

***Nortropinon** $C_7H_{11}ON$ =

$$\begin{array}{l} CH_2—CH—CH_2 \\ | \qquad NH \quad CO \\ CH_2—CH—CH_2 \end{array}$$

(*S. 790—791*). *B.* {. . . . (Willstätter, ...}; vgl. D.R.P. 89999; *Frdl.* **IV**, 1213).

S. 791, Z. 4 v. o. statt: „121°“ lies: „127°“.

***Tropinon (Tropanon)** $C_8H_{13}ON$ (*S. 791*). Constitution:

$$\begin{array}{l} H_2C—CH—CH_2 \\ | \quad N.CH_3 \quad CO \\ H_2C—CH—CH_2 \end{array}$$

(Willstätter, *B.* **31**, 1540). *B.* {. . . . (W., *B.* **29**, 396}; vgl. D.R.P. 89597; *Frdl.* **IV**, 1212). Durch Oxydation von Tropin (S. 605) oder Pseudotropin (S. 616) mit $KMnO_4$ oder PbO_2 in schwefelsaurer Lösung, sowie mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung (W., *B.* **33**, 1169; vgl. D.R.P. 117628, 117629, 117630; *C.* **1901** I, 429) oder auf elektrolytischem Wege (Merck, D.R.P. 118607; *C.* **1901** I, 712). Aus Ecgonin (S. 644) durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure (W., Müller, *B.* **31**, 2667). — Kp_{25}: 113°. Kp_{40}: 125°. Der überhitzte Dampf färbt einen salzsäuregetränkten Fichtenspahn roth. Inactiv, auch wenn es aus Links-Ecgonin (S. 644) durch Oxydation mit Chromsäure gewonnen wird (W., Bode, *B.* **33**, 415). Bei der Reduction mit Zinkstaub und Jodwasserstoff entstehen Tropin, Pseudotropin und Tropan (S. 608) (W., Iglauer, *B.* **33**, 1172). Bei der elektrolytischen Reduction entstehen Tropin und Pseudotropin (Me., D.R.P. 115517; *C.* **1900** II, 1168). Wird durch Einwirkung überschüssigen Alkalimetalles in wasserfreien Lösungsmitteln

(Aether, Benzol), sowie beim Eintragen in geschmolzenes KHO oder NaHO oder beim Digeriren stark verdünnter ätherischer Lösungen mit KHO oder NaHO in Alkalisalze umgewandelt (W., B., *B.* **33**, 411; Me., D.R.P. 119506; *C.* **1901** I, 922); die trockene ätherische Lösung giebt mit Natrium- und Kalium-Alkoholat, eventuell in ganz conc. alkoholischer Lösung, das entsprechende Alkalisalz als Niederschlag (Me., D.R.P. 121505; *C.* **1901** II, 72). Bei längerer Einwirkung von KHO oder NaHO auf ätherische Lösungen von Tropinon bilden sich Salze mehrerer Carbonsäuren der Pyrrolidinreihe, darunter i-Tropinsäure (S. 614) (W., B., *B.* **33**, 414). Tropinon giebt bei Einwirkung von HCl-Gas oder verdünnter Natronlauge mit Benzaldehyd das Dibenzaltropinon (Hptw. Bd. IV, S. 465), bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Furfurol das Difurfuraltropinon (S. 613), mit Oxalester den Tropinonoxalsäure- und Tropinondioxalsäure-Ester (S. 612), bei Einwirkung von Isoamylnitrit + HCl Diisonitrosotropinon (s. u.), mit Diazobenzol in essigsaurer Lösung das Tropantrion-Bisphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 798); bei der Condensation mit Benzaldehyd unter Einwirkung von Natriumäthylat entsteht ein Diphenyltetrahydro-γ-pyronderivat (S. 613) (W., *B.* **30**, 731, 2679). — Natriumsalz $Na.C_8H_{12}ON$. Gelblich gefärbtes feines Pulver. Unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Zieht begierig CO_2 und Feuchtigkeit an und wird durch Wasser in Tropinon und Natronlauge zerlegt. — $K.C_8H_{12}ON$ (W., B., *B.* **33**, 412).

Tropinon-O-Carbonsäure $C_9H_{13}O_3N = \left|\begin{array}{lll} CH_2-CH & — & CH \\ & N.CH_3 & C.O.CO_2H \\ CH_2-CH & — & CH_2 \end{array}\right.$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einwirkung von trockenem CO_2 auf eine ätherische Suspension von Tropinonnatrium (s. o.) oder besser bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium in Drahtform und von CO_2 auf Tropinon (W., B., *B.* **34**, 1458). — Sehr hygroskopisch. Giebt mit $FeCl_3$ tief violettrothe Färbung. Reducirt $KMnO_4$ sofort.

Tropinonsemicarbazon $C_9H_{16}ON_4 = C_8H_{13}N(:N.NH.CO.NH_2)$. Täfelchen (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 212—213°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Aether (W., I., *B.* **33**, 365).

* **Tropinonoxim** $C_8H_{14}ON_2 = C_8H_{13}N(:NOH)$ (*S. 791*). Liefert bei der Reduction mit Natrium und Amylalkohol Pseudotropylamin (S. 614), bei der Reduction mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung dagegen Tropylamin (S. 613). Durch Behandlung mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure wird Tropinon (s. o.) zurückgebildet (W., Mü., *B.* **31**, 1208).

Diisonitrosotropinon $C_8H_{11}O_3N_3 = \left|\begin{array}{lll} CH_2-CH & — & C:N.OH \\ & N.CH_3 & CO \\ CH_2-CH & — & C:N.OH \end{array}\right.$. *B.* Durch Einwirkung von 120 g in der Kälte gesättigten Eisessigchlorwasserstoffs auf ein Gemenge von 20 g Tropinon (s. o.) und 40 g Isoamylnitrit und Zersetzen des sich krystallinisch abscheidenden Chlorhydrats mit Natriumacetat (W., *B.* **30**, 2698). — Hellgelbe Prismen. Verpufft bei ca. 197°. Löslich in ca. 35 Thln. siedendem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig in Aether, unlöslich in Chloroform und Benzol. Röthet in wässeriger Lösung Lakmus. Leicht löslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Beim Erwärmen mit Phenol und H_2SO_4 entsteht eine grünliche Lösung. In der wässerigen Lösung ruft $FeSO_4$ intensiv grüne Färbung hervor. Beim Digeriren mit HNO_3, Erwärmen und Zusatz von Alkali entweicht eine Base, welche Fichtenspahn röthet. — $C_8H_{11}O_3N_3.HCl$. Rhomboëderähnliche Tafeln. Zersetzt sich bei ca. 260° unter lebhaftem Verpuffen. Leicht löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser. — $C_8H_{11}O_3N_3.HBr$. Säulen (aus Wasser). Verpufft bei 253°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in siedendem Alkohol. — Primäres Silbersalz $Ag.C_8H_{10}O_3N_3$. Fast unlöslich in Wasser. — Secundäres Silbersalz $Ag_2.C_8H_9O_3N_3$.

Dibenzoyldiisonitrosotropinon $C_{22}H_{19}O_5N_3 = C_8H_9ON(:N.O.CO.C_6H_5)_2$. Gelbe Flocken (aus Eisessig + H_2O). Schmelzp.: 172°. Leicht zersetzlich (W., *B.* **30**, 2704).

Anhydrid des Diisonitrosotropinonoxims (Anhydrid des Triisonitrosotropans)

$C_8H_{10}O_2N_4 = (NH_9C_5)\left\langle\begin{array}{l} C:N \\ C:N \\ C:N.OH \end{array}\right.$ (die beiden ersten $C:N$ durch $>O$ verbunden). *B.* Bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Diisonitrosotropinon (s. o.) (W., *B.* **30**, 2705). — Farblose Nadeln. Verpufft bei ca. 185—186°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und siedendem Wasser, ziemlich schwer in Chloroform und Aether, leicht in Mineralsäuren und Alkalien. — $C_8H_{10}O_2N_4.HCl$. Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 220°. Fast unlöslich in heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser.

Benzoylderivat des Diisonitrosotropinonoximanhydrids $C_{15}H_{14}O_3N_4 = C_8H_9ON_3$: N.O.CO.$C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 150—152°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol (W., *B.* **30**, 2706).

Oxymethylentropinon $C_9H_{13}O_2N$ =

```
CH2——CH—C=CH.OH              CH2——CH—C=CH
|      .    .                 |       |    |
| CH3.N    CO         oder    | H
|      .    .                 |   >N———CO  O
CH2——CH—CH2                   | CH3   |   .
                              CH2——CH—CH2
```

B. Aus Tropinon (S. 610) und Aethyl- bezw. Isoamyl-Formiat in der Kälte bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumäthylat (W., I., *B.* **33**, 361). — Dreikantige Lamellen (aus absolutem Alkohol), 1 Mol. H_2O enthaltend. Schmelzp.: 128—128,5° (Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem Chloroform und Benzol, unlöslich in Aether. Verharzt bei längerem Liegen Giebt mit $FeCl_3$ in wässeriger und alkoholischer Lösung intensiv rothviolette Färbung (nicht bei Gegenwart von H_2SO_4). Reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Spaltet beim Digeriren mit Alkalilauge, sowie beim Erwärmen mit Sodalösung oder Mineralsäuren, sowie alkoholischer Salzsäure Ameisensäure ab. — **Pikrat** $C_9H_{13}O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 177° (Zersetzung),

Anilid des Oxymethylentropinons $C_{15}H_{18}ON_2 = (C_8H_{11}ON)$:CH.NH.$C_6H_5$. *B.* Aus Oxymethylentropinon (s. o.) und Anilin in Eisessig im Wasserbade (W., I., *B.* **33**, 363). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Benzol und Aether.

Hydroxylamid (?) des Oxymethylentropinons $C_9H_{14}O_2N_2 = (C_8H_{11}ON)$:CH.NH.OH. *B.* Aus Oxymethylentropinon (s. o.), Hydroxylaminchlorhydrat und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung (W., I., *B.* **33**, 364). — $C_9H_{14}O_2N_2$.HCl. Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 239° (Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Wasser. Giebt beim Erhitzen mit $FeCl_3$ dunkelgrüne Färbung.

Acetotropinon $C_{10}H_{15}O_2N$. *B.* Aus überschüssigem Aethylacetat und Tropinon (S. 610) bei Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat (W., I., *B.* **33**, 364). — Leichtflüssiges, alkalisch reagirendes Oel. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke. Giebt mit $FeCl_3$ rothviolette Färbung. — $(C_{10}H_{15}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Ziegelrother, krystallinischer Niederschlag.

Tropinonoxalsäure $C_{10}H_{13}O_4N$ =

```
CH2—CH——CH.CO.CO2H
|     .     .
|   N.CH3  CO
|     .     .
CH2—CH——CH2
```

B. Das Chlorhydrat entsteht beim Kochen von Tropinonoxalsäureester (s. u.) mit Salzsäure (W., *B.* **30**, 2712). — $C_{10}H_{13}O_4N$.HCl. Prismen. Schmelzp.: 194°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Aethylester $C_{12}H_{17}O_4N = C_{10}H_{12}NO_4(C_2H_5)$. *B.* Eine Lösung von 4,6 g Natrium in 70 ccm Alkohol versetzt man unter Eiskühlung mit einem Gemenge von 14,6 g Oxalsäurediäthylester und 13,9 g trockenem Tropinon (S. 610) (W., *B.* **30**, 2710). — Sechsseitige, stark lichtbrechende Tafeln. Schmelzp.: 169,5° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in heissem Alkohol, sehr wenig in Benzol, ziemlich leicht in Chloroform, fast unlöslich in Aether. — $[C_{12}H_{17}NO_4.HCl]_2PtCl_4 + 3H_2O$. Schmelzp.: 194—195°. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Isonitrosotropinonoxalsäure $C_{10}H_{12}O_5N_2$ =

```
         /CH.CO.CO2H
        /  .
(NH9C5)<  CO
        \  .
         \C:NOH
```

B. Bei Einwirkung von Isoamylnitrit + HCl auf Tropinonoxalester (s. o.) in Eisessiglösung entsteht zunächst ihr Ester, welcher bei Berührung mit Wasser verseift wird (W., *B.* **30**, 2713). — Krystallinische, gelbe Flocken. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. In Alkalien mit gelber Farbe löslich.

Tropinondioxalsäureester $C_{16}H_{21}O_7N$ =

```
         /CH.CO.CO2.C2H5
        /  .
(NH9C5)<  CO
        \  .
         \CH.CO.CO2.C2H5
```

B. Eine Lösung von 5 g Tropinonoxalester (s. o.) in 6 g Oxalester wird unter guter Kühlung mit 2,9 g alkoholfreiem Natriumäthylat versetzt (W., *B.* **30**, 2714). — Gelbe Prismen aus Alkohol; rhomboïdale Tafeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 176° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, Aether und Chloroform, leicht in Säuren. Zeigt in wässeriger Suspension oder in alkoholischer Lösung smaragdgrüne Färbung.

Dibenzaltropinon *s. Hptw. Bd. IV, S. 465—466 u. Spl. dazu.*

Diphenyltetrahydro-γ-pyronderivat des Tropinons $C_{22}H_{23}O_2N + {}^1/_2H_2O$ = $(NH_9C_5)\langle$ CH.CH.C_6H_5 / CO >O / CH.CH.C_6H_5 $\rangle$ $+ {}^1/_2H_2O$. *B.* Bei der Condensation von Benzaldehyd und Tropinon (S. 610) mit Natriumäthylat (neben Dibenzaltropinon, vgl. S. 612) (W., *B.* **30**, 2681, 2718). — Schmelzp.: 115° (Zersetzung). Leicht löslich in conc. Salzsäure mit blutrother Farbe, welche beim Verdünnen nicht verschwindet; im wasserfreien Zustand leicht löslich in organischen Solventien, im krystallinischen Zustand leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Chloroform.

Jodmethylat $C_{22}H_{23}O_2N.CH_3J$. Schmelzp.: 186—187°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (W., *B.* **30**, 2719).

Difurfuraltropinon $C_{18}H_{17}O_3N$ = $(NH_9C_5)\langle$ C:(C_5H_4O) / CO / C:(C_5H_4O). *B.* Durch Condensation von Furfurol (Spl. Bd. III, S. 517) mit Tropinon (S. 610) unter Einwirkung von Natriumäthylat in absolut-ätherischer Lösung (W., *B.* **30**, 2715). — Gelbe Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 138°. Sehr wenig löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, ziemlich schwer in Aether. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit intensiv kirschvioletter Farbe. Leicht löslich in verdünnten Säuren. — $C_{18}H_{17}O_3N.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 237—238°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heissem Alkohol.

Jodmethylat $C_{18}H_{17}O_3N.CH_3J$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 281° (Zersetzung). Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser und Alkohol (W., *B.* **30**, 2716).

* **Tropinoncyanhydrin** $C_9H_{14}ON_2 = C_8H_{13}N(OH)(CN)$ (*S. 791*). *B.* {. . . . (W., *B.* **29**, 2218}; vgl. Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 91711; *Frdl.* **IV**, 1220).

Tropinpinakon $C_{16}H_{28}O_2N_2$ = $[(NH_9C_5)\langle$ CH₂ / C(OH)— / CH₂ $\rangle]_2$. *B.* Neben Pseudotropin in kleiner Menge bei der Reduction von Tropinon (S. 610) in saurer Lösung mit Natriumamalgam (W., *B.* **31**, 1672). — Vierseitige Täfelchen oder Prismen. Schmelzp.: 188°. Sehr wenig löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem, ziemlich in kaltem Alkohol. Sublimirt unzersetzt. Zweisäurige Base, reducirt nicht Permanganat und Silberoxyd. Giebt keine Benzoylverbindung. — $C_{16}H_{28}O_2N_2.H_2PtCl_6.2H_2O$. Prismen oder Täfelchen. Schmelzp.: 275° (unter Zersetzung). Schwer löslich in heissem, sehr wenig in kaltem Wasser. — $C_{16}H_{28}O_2N_2.(HAuCl_4)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 228—229° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{28}H_{34}O_{16}N_8$. Blättchen. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Zersetzt sich über 300°.

Tribrom-Acetoxytropinon $C_{10}H_{12}O_3NBr_3 = C_8H_9ONBr_3.O.CO.CH_3$. *B.* Beim Digeriren von Tetrabromtropinon (Hptw. Bd. III, S. 791) mit Silberacetat in Eisessig (W., *B.* **30**, 2707). — Prismen oder quadratische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°. Unlöslich in H_2O, leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol, löslich in kaltem Alkohol.

Tropylamin, 3-Aminotropan $C_8H_{16}N_2$ = CH_2—CH—CH_2 / | CH_3.N CH.NH_2 / CH_2—CH—CH_2. *B.* Aus Tropinonoxim (S. 611) durch Natriumamalgam in essigsaurer Lösung (Willstätter, Müller, *B.* **31**, 1211). — Flüssig. Kp_{12}: 91—92°. Kp_{760}: 211° (corr.). Wird durch Kochen mit Natriumamylat in amylalkoholischer Lösung zum Theil in Pseudotropylamin (S. 614) verwandelt. — $C_8H_{18}N_2Cl_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 257°. — $C_8H_{18}N_2Cl_2.2AuCl_3$. Prismen und Blättchen (W., M., *B.* **31**, 2663 Anm.). — Urat. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_8H_{16}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 235°.

Tropylamindithiocarbamat $C_9H_{16}N_2S_2 = CS_2.N_2C_8H_{16}$. Krystallinische Aggregate (aus Wasser). Schmelzp.: 194—195°. Schwer löslich in kaltem, löslich in ca. 20 Thln. heissem Wasser (W., M., *B.* **31**, 1212).

Phenyltropylthioharnstoff $C_{15}H_{21}N_3S = C_6H_5.NH.CS.NH.C_8H_{14}N$. *B.* Aus Tropylamin (s. o.) und Phenylsenföl (Spl. Bd. II, S. 193) (W., M., *B.* **31**, 1212, 2664 Anm.). — Krystalle (aus Essigester). Schmelzp.: 142—143°.

Pseudotropylamin, 3-Aminotropan $C_8H_{16}N_2 = NC_8H_{14}.NH_2$ (stereoisomer mit Tropylamin, S. 613). *B.* Aus Tropinonoxim (S. 611) durch Natrium + Amylalkohol (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **31**, 1208). — Flüssig. $Kp_{17,5}$: 98—100°. Kp_{26}: 107°. Kp: 213° (corr.). Beständig gegen $KMnO_4$ und gegen Natriumamylatlösung. — $C_8H_{16}N_2.2HCl$. Hygroskopische Nadeln. — $C_8H_{16}N_2.H_2PtCl_6.2H_2O$. Schmelzp.: 257°. — $C_8H_{16}N_2.2HAuCl_4$. Schmelzp.: 223—224°. — Urat. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_8H_{16}N_2(C_6H_3O_7N_3)_2$. Schmelzp.: 236—238°.

Carbamat $C_9H_{16}O_2N_2 = CO_2.N_2C_8H_{16}$. Sublimirt in Nadeln (W., M.).

Dithiocarbamat $C_9H_{16}N_2S_2 = CS_2.N_2C_8H_{16}$. *B.* Aus Pseudotropylamin (s. o.) und CS_2 (W., M., *B.* **31**, 1210). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 204—205°. Schwer löslich in kaltem, löslich in ca. 50 Thln. heissem Wasser. Giebt mit $HgCl_2$ einen weissen, auch beim Kochen beständigen Niederschlag.

Phenylpseudotropylthioharnstoff $C_{15}H_{21}N_3S = C_6H_5.NH.CS.NH.C_8H_{14}N$. *B.* Aus Pseudotropylamin (s. o.) und Phenylsenföl (Spl. Bd. II, S. 193) (W., M., *B.* **31**, 1210). — Prismen aus Essigester. Schmelzp.: 172°.

Isotropylamin, 2-Aminotropan $C_8H_{16}N_2 =$

```
CH2—CH——CH.NH2
|    N.CH3  CH2
CH2—CH——CH2
```

B. Durch Einwirkung von Kaliumhypobromit auf das Hydroecgonidinamid (S. 647) (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **31**, 2661). Aus dem Azid des Hydroecgonidins (S. 646) durch Kochen mit Wasser und darauffolgende Spaltung des so entstandenen Diisotropylharnstoffs mit conc. Salzsäure (W., M.). — Strahliges Aggregat. Schmelzp.: + 8,5°. Kp: 206—207° (corr.). Mit Wasser mischbar. Leicht löslich. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Tropidin (S. 606). — $C_8H_{18}N_2Cl_2$. Sechsseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in siedendem, fast unlöslich in kaltem Alkohol. — $C_8H_{16}N_2.H_2PtCl_6$. Hellorangefarbene Prismen und Täfelchen. Schwer löslich in siedendem, sehr wenig in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmelzp.: 261° unter Zersetzung. — Pikrat $C_{20}H_{22}O_{14}N_8$. Prismen. Schmelzp.: 236—237°. Ziemlich löslich in siedendem, sehr wenig in kaltem Wasser.

Phenylisotropylthioharnstoff $C_{15}H_{21}N_3S = C_6H_5.NH.CS.NH.C_8H_{14}N$. *B.* Aus Isotropylamin (s. o.) und Phenylsenföl (Spl. Bd. II, S. 193) in Essigester (W., M., *B.* **31**, 2663). — Schwalbenschwanzähnliche Zwillinge. Schmelzp.: 138—139°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

***Tropigenin, Tropolin, Nortropanol** $C_7H_{13}ON$ (*S. 792*). Constitution:

```
CH2—CH—CH2
|    NH   CH.OH
CH2—CH—CH2
```

(vgl. WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1534).

***Tropinsäure** $C_8H_{13}O_4N$ (*S. 793*). Constitution:

```
CH2——CH—CO—O
|     CH3.N.H
CH2——CH.CH2.CO2H
```

(WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1534).

a) *α-Säure, d-Tropinsäure (*S. 793*). *Die in dem Artikel des Hptw. Bd. III, S. 793, Z. 5—31 v. o. enthaltenen Angaben beziehen sich theils auf die d-Tropinsäure, theils auf die inactive Tropinsäure. Der Artikel ist deswegen zu streichen und durch den folgenden zu ersetzen.* *B.* d-Tropinsäure entsteht neben Ecgoninsäure (S. 648) bei der Oxydation von Rechts- oder Links-Ecgonin (S. 644, 645) mit Chromsäure und Schwefelsäure (LIEBERMANN, *B.* **23**, 2519; **24**, 607, 612). Durch Spaltung von racem. Tropinsäure (s. u.) mit Hülfe des Cinchoninsalzes, neben l-Tropinsäure (S. 615) (GADAMER, *Ar.* **239**, 670). — Krystalle. Schmelzp.: 253° bei raschem Erhitzen, 247—248° bei langsamem Erhitzen (L., *B.* **24**, 612). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Reagirt stark sauer. $[\alpha]_D$: + 14,8—15,1° (1,8 g in 13,5 ccm Wasser) (L.). Die Salze sind in Wasser leicht löslich; sie sind linksdrehend (G.). — $Ca(C_8H_{12}O_4N)_2$ (L.). — $Ba(C_8H_{12}O_4N)_2$ (L.). — $Cu.C_8H_{13}O_5N$. Geht bei 170° in $Cu.C_8H_{11}O_4N$ über (L.). — $Ag_2.C_8H_{11}O_4N + 2H_2O$(?). Giebt beim Erwärmen der wässerigen Lösung einen Silberspiegel (L.). — $C_8H_{13}O_4N.HCl + H_2O$ (L.). — $C_8H_{13}O_4N.HCl.AuCl_3$. Triklin (FOCK, *B.* **24**, 608).

b) *i-Tropinsäure, racemische Tropinsäure (*S. 793, Z. 20 v. u.*). *B.* Durch Oxydation von *Tropin* (S. 605) mit Chromsäure und Schwefelsäure (MERLING, *A.* **216**, 348; {LIEBERMANN, *B.* 24, 612}). Durch Oxydation von Pseudotropin (S. 616) (L., *B.* **24**, 2587). Entsteht neben anderen Säuren bei längerer Einwirkung von Alkali auf die ätherische

Lösung von Tropinon (S. 610) (Willstätter, Bode, *B.* **33**, 414). Beim Kochen von „Dihydroxytropidin" (Hptw. Bd. III, S. 792) mit Chromsäure und Schwefelsäure (W., *B.* **28**, 2279). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Entwickelt bei 220—240° 1 Mol. CO_2 (M.). Schmilzt unscharf bei 248° (W.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Liefert beim Glühen mit CaO Ammoniak und eine ölige Base (M.). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 200° entsteht eine Base $C_5H_{11}N$ (Ciamician, Silber, *B.* **29**, 1217). Kann mit Hülfe des Cinchoninsalzes in d- und l-Tropinsäure (s. S. 614 u. unten) gespalten werden (G., *Ar.* **239**, 663). — $Ba(C_8H_{12}O_4N)_2$ (L., *B.* **24**, 613). — $Cu.C_8H_{13}O_5N$ (L., *B.* **24**, 613). — $Ag_2.C_8H_{11}O_4N$(?) (M., *A.* **216**, 350). — $(C_8H_{13}O_4N.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 100—110° (M., *A.* **216**, 351). — $C_8H_{13}O_4N.HCl.AuCl_3$ (L., *B.* **24**, 613).

*rac. **Tropinsäuredimethylester-Jodmethylat** $C_{10}H_{17}O_4N.CH_3J + {}^1/_2H_2O$ (*S. 793, Z. 8 v. u.*). Methylbestimmung: Herzig, *B.* **31**, 1548.

rac. **Tropinsäure-Diäthylester** $C_{12}H_{21}O_4N = C_8H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure (W., B., *B.* **33**, 414). — Oel. $Kp_{18,5}$: 160° (uncorr.). Leicht löslich in kaltem, schwer in heissem Wasser.

c) l-Tropinsäure. *B.* Durch Spaltung der rac. Tropinsäure (s. o.) mit Hülfe des Cinchoninsalzes, neben d-Tropinsäure (S. 614) (G., *Ar.* **239**, 670). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 243° (unter Zersetzung). $[\alpha]_D$ bei 20°: — 14,76° (0,507 g gelöst zu 24,9 ccm Wasser); — 15,19° (0,8344 g gelöst zu 24,9 ccm Wasser). Die Salze sind rechtsdrehend. — Ammoniumsalz. $[\alpha]_D$ bei 20°: + 16,46° (0,7707 g gelöst zu 24,9 ccm Wasser).

***„Methyltropinsäure"** $C_9H_{15}O_4N$ (*S. 794*). Constitution: $CO_2H.CH_2.CH:CH.CH_2.CH[N(CH_3)_2].CO_2H$ (W., *B.* **31**, 1536).

Benzaltropinsäure $C_{15}H_{17}O_4N + H_2O$ =

```
CH2—CH——CO2H
|    N.CH3  CO2H
CH2—CH——C:CH.C6H5
```

. *B.* Durch Oxydation von Dibenzaltropinon (Hptw. Bd. IV, S. 465—466) mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung (W., *B.* **31**, 1591). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 190—191° (unter Zersetzung). Löslich in 3 Thln. heissem und in 12 Thln. kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. Gegen Phenolphtaleïn einbasisch. Reducirt Silberoxyd und Permanganat in saurer oder alkalischer Lösung. — $C_{15}H_{17}O_4N.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 244° (unter Zersetzung). Löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, sehr wenig in kaltem Alkohol. — $(C_{15}H_{17}O_4N)_2HAuCl_4$. Blätter. Schmelzp.: 192—193° (unter Zersetzung). — $C_{15}H_{17}O_4N.HAuCl_4$. Prismen. — $C_{15}H_{17}O_4N.HBr$. Prismen und vierseitige Täfelchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 252—253° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser.

Dimethylester $C_{17}H_{21}O_4N = C_{13}H_{15}N(CO_2.CH_3)_2$. Blättchen oder Nadeln. Schmelzpunkt: 67—69°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser (W., *B.* **31**, 1592).

2) ***Hyoscyamin, l-Tropasäure-Tropinester** $C_{17}H_{23}O_3N$ =

```
CH2——CH—CH2
|  CH3.N    CH.O.CO.CH<CH2.OH
                       C6H5
CH2——CH—CH2
```

(*S. 794—795*). *V.* In der Mandragorawurzel (Thoms, Wentzel, *B.* **31**, 2037; **34**, 1025). In Hyoscyamus muticus (Gadamer, *Ar.* **236**, 704; Dunstan, Brown, *Soc.* **75**, 72; **79**, 71). In Hyoscyamus muticus ägyptischer Herkunft zu 0,59—0,87%, in Datura stramonium zu 0,3% (D., B., *Soc.* **79**, 71). — $[\alpha]_D^{20}$ in 20%igem Alkohol (c = 2,01): — 23,0° (G., *Ar.* **239**, 307). Wird schon mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil in l-Tropasäure (Hptw. Bd. II, S. 1579) und inactives Tropin (S. 605) gespalten (daneben entsteht wenig Atropin, S. 604); in alkoholischer Lösung findet dagegen vorwiegend Umwandlung in inactives Atropin statt; diese Reactionen werden durch Alkalien und organische Basen, wie Tropin, beschleunigt, verlaufen dann aber weniger glatt. Eine heiss bereitete wässerige Hyoscyaminlösung enthält hauptsächlich nur l-tropasaures Tropin (G.). Geschwindigkeit der Verwandlung in Atropin durch Alkali in absolut-alkoholischer Lösung: Mazzuchelli, *G.* **30** II, 476. — $C_{17}H_{23}O_3N.HCl.TlCl_3$. Weisses Krystallpulver (Renz, *B.* **35**, 1114). — $C_{17}H_{23}O_3N.HBr.AuCl_3$. Gelbrothe Schuppen. Schmelzp.: 164° (Jowett, *Soc.* **71**, 681). — $C_{17}H_{23}O_3N.HBr.AuBr_3$. Chocoladenbraune Prismen. Schmelzp.: 115—120°. Löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser (J., *Soc.* **71**, 681).

3) ***Hyoscin** $C_{17}H_{23}O_3N$ (*S. 795*). Eine Base, welche die Eigenschaften und die Zusammensetzung besitzt, die Ladenburg seinem *Hyoscin zuertheilt, konnte in der Merck'schen

Fabrik trotz Verarbeitung sehr grosser Mengen von Rohmaterial nicht wieder aufgefunden werden (MERCK, *C.* **1897** II, 362).

Ueber Hyoscin von HESSE $C_{17}H_{21}O_4N$ *s. S. 620.*

*Pseudotropin $C_8H_{15}ON$ (*S. 795*). *In dem Artikel des Hptw. finden sich die Angaben verschiedener Autoren, welche sich auf vielleicht verschiedene Verbindungen beziehen, vereinigt. Der Artikel S. 795, Z. 17—37 v. o. ist daher durch die folgenden beiden zu ersetzen.*

Pseudotropin-Ladenburg $C_8H_{15}ON$. *B.* Wurde durch Erhitzen des Hyoscins-LADENBURG, welches neuerdings nicht wieder aufgefunden wurde (vgl. oben), mit Baryt erhalten (L., *A.* **206**, 301; L., ROTH, *B.* **17**, 151). — Rhomboëder. Schmelzp.: 106°. Kp: 241—243°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Chloroform, ziemlich schwer in Aether. — $(C_8H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$. Rhombische (MILCH, *B.* **25**, 2391) Krystalle. Schmelzpunkt: 205—206° (Zersetzung). — $C_8H_{15}ON.HCl.AuCl_3$ (L., *A.* **206**, 305).

```
                                               H2C.CH——CH2
Pseudotropin-Liebermann, Tropanol(3) C8H15ON =  | N(CH3) CH(OH)  (stereo-
                                               H2C.CH——CH2
```

isomer mit Tropin, S. 605). *B.* Beim Erhitzen von Benzoylpseudotropin (S. 617) mit Salzsäure (LIEBERMANN, *B.* **24**, 2338; O. HESSE, *A.* **271**, 210). Beim Eintragen von 10 g Natrium in die siedende Lösung von 10 g Tropinon (S. 610) in 100 g absolutem Alkohol (WILLSTÄTTER, *B.* **29**, 941). In kleiner Menge bei der Reduction von Tropinon mit Zinkstaub + Jodwasserstoffsäure, neben Tropin und Tropan (S. 608) (W., IGLAUER, *B.* **33**, 1172). Neben Tropin durch elektrolytische Reduction von Tropinon (MERCK, D.R.P. 115517; *C.* **1900** II, 1168; vgl. D.R.P. 128855; *C.* **1902** I, 609). Beim Eintragen von 5 g Tropin, gelöst in 5 g Fuselöl, zur siedenden Lösung von 10 g Natrium in 100 g Fuselöl und $2^1/_4$-stdg. Kochen (W., *B.* **29**, 945; D.R.P. 88270; *Frdl.* **IV**, 1211). Neben Tropidin (S. 606), durch 3-stdg. Erhitzen von 3-Bromtropan (S. 608) mit der sechsfachen Menge $10^0/_0$iger Schwefelsäure auf 200—210° (W., *B.* **34**, 3165). — Rhombische (FOCK, *B.* **25**, 928) Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 106—107° (LI., *B.* **24**, 2338); 108—108,5° (W.). Kp: 240—241° (corr.) (LI.; W.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Beim Erhitzen mit Eisessig und Schwefelsäure entsteht Tropidin. Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht Tropinon und mit verdünnter Chamäleonlösung Pseudotropigenin (Hptw. Bd. III, S. 792). Pseudotropin ist in saurer Lösung gegen anodische Stromwirkung beständig (im Gegensatz zu Tropin) (M., D.R.P. 128855; *C.* **1902** I, 609). — $C_8H_{15}ON.HCl$. Nadeln. Zerfliesslich in Wasser. Leicht löslich in heissem Alkohol (LI., *B.* **24**, 2340). — $(C_8H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Monoklin (MÜLLER, *B.* **24**, 2342). — $C_8H_{15}ON.HCl.AuCl_3$. Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 225° (Zersetzung). — $(C_8H_{15}ON)_2H_2SO_4$ (LI., LIMPACH, *B.* **25**, 928). Leicht löslich in heissem Wasser. — Pikrat $C_8H_{15}ON.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Wasser. Beginnt bei 245° sich zu zersetzen, schäumt bei 258—259° auf. 100 Thle. Wasser von 14° lösen 1,484 Thle. Sehr leicht löslich in heissem Wasser (W., I.). — Atropasaures Salz $C_8H_{15}ON.C_9H_8O_2$. Schmelzp.: 132° (LI., LIM., *B.* **25**, 938). — Opiansaures Salz $C_8H_{15}ON.C_{10}H_{10}O_5$. Krystalle. Schmelzp.: 153—154°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Aceton (LI., *B.* **29**, 2035).

Die im Hptw. Bd. III, S. 795—796 aufgeführten Derivate des Pseudotropins — ebenso die hier im Spl. folgenden — gehören zum Pseudotropin-Liebermann.

Pseudotropin-O-Carbonsäure $C_9H_{15}O_3N$ =

```
                                           CH2—CH———CH2
CH2—CH——CH2                                |   |  /CH3  |
 |   N.CH3  CH.O.CO2H        oder           |   N<—H    CH.O.CO.O
CH2—CH——CH2                                |   | \_____________|
                                           CH2—CH———CH2
```

B. Bei der Reduction des tropinon-O-carbonsauren Natriums (S. 611) mit Natriumamalgam in kalter, schwach salzsaurer Lösung (WILLSTÄTTER, BODE, *B.* **34**, 1460). — Sechsseitige Tafeln, monoklin, 3 Mol. H_2O enthaltend. Schmilzt wasserfrei bei 201—202° (Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt neutral und ist in schwefelsaurer Lösung gegen $KMnO_4$ beständig. HCl in alkoholischer Lösung erzeugt Pseudotropin (s. o.). — $C_9H_{15}O_3N.HCl$. Monokline Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 239° (Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und kaltem Holzgeist. — Chloraurat. Nadeln. Schmelzp.: 174—176°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser.

***Benzoylpseudotropin, Tropacocaïn** $C_{15}H_{19}O_2N = C_8H_{14}NO.CO.C_6H_5$ (*S. 795*). Die Lösungen des neutralen salzsauren Salzes können ohne Zersetzung längere Zeit am Rückflusskühler gekocht werden (Merck, *C.* **1899** I, 705). — Salze: M., D.R.P. 79864; *Frdl.* **IV**, 1210. — *Chlorhydrat. Unter dem Mikroskop plattenförmige Krystalle. Schmelzp.: 276—277° (unter Zersetzung). — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln. Schmelzp.: 215—217°. Schwer löslich in Wasser. — *Platinsalz. Nädelchen. Schmelzp.: 276—278° nach vorhergehender Schwärzung. — Pikrat. Nadeln. Schwärzt sich bei 215—220°. Schmilzt bei 240—242°. Schwer löslich in Wasser.

Pseudobromtropanolbrommethylat $C_9H_{17}ONBr_2$ =

```
CH2——CH———CHBr
 |
 |    BrN(CH3)2  CH.OH
 |
CH2——CH———CH2
```

B. Beim Erwärmen der Chloroformlösung des Dibromadditionsproductes des „Methylpseudotropins“ (erhalten durch Destillation von Pseudotropinmethylammoniumhydroxyd) (W., *B.* **34**, 143). — Vierseitige Täfelchen. Schmelzp.: 237—238° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. Wird durch Zinkstaub + Jodwasserstoffsäure zu Tropidinjodmethylat (S. 607) reducirt.

4) ***Scopolamin** $C_{17}H_{21}O_4N$ (*S. 796*). a) *l-Scopolamin, l-Tropasäure-i-Scopolinester (*S. 796*). *V.* Kommt in den Belladonnawurzeln nicht vor (Merck, *C.* **1897** II, 362). — Die *Darstellung* erfolgt aus Hyoscyamussamen oder aus Scopoliawurzeln. Das Präparat aus ersterer Quelle kam früher unter dem Namen „Hyoscin“ in den Handel (M.). — Rhomboëdrische Krystalle mit $1H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,4946 Thle. [bezieht sich auf ein Präparat, welches erhebliche Mengen i-Scopolamin (s. u.) enthielt] (Luboldt, *Ar.* **236**, 11—17). $[\alpha]_D^{20}$: —18° in alkoholischer Lösung, —28° in wässeriger Lösung (Gadamer, *Ar.* **239**, 324). Geht durch viertelstündige Einwirkung von conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in die Verbindung $C_{34}H_{40}O_7N_2$ (S. 618) über. Veränderung beim Erhitzen auf 230°: L., *Ar.* **236**, 46. Geht durch Einwirkung von wenig starker Natronlauge in alkoholischer Lösung oder durch Einwirkung von Ag_2O auf das Hydrobromid in i-Scopolamin über. Die Umwandlung des l-Scopolamins in das i-Scopolamin bei der Abscheidung des ersteren aus den Drogen wird vermieden, wenn Bicarbonate zur Abscheidung benutzt werden (Schmidt, *Ar.* **236**, 47). l-Scopolamin wird in absolut alkoholischer Lösung, allein oder bei Gegenwart von Scopolin, nicht racemisirt (G.). Es wird in wässeriger Lösung langsamer als Hyoscyamin (S. 617) hydrolytisch gespalten (G.). Wässerige Alkalien bewirken Hydrolyse in l-Tropasäure (Hptw. Bd. II, S. 1579) und Scopolin (S. 618) (G.). — *$C_{17}H_{21}O_4N.HBr + 3H_2O$. Krystallographische Messungen: Schwantke, Busz, *Ar.* **236**, 49. Schmelzp.: (wasserfrei) 193—194°. Das Drehungsvermögen bleibt beim Aufbewahren des Salzes nicht constant (Schm.). $[\alpha]_D$: —15,72° in Alkohol (G.). — $C_{17}H_{21}O_4N.HBr.AuCl_3$. Dunkelrothe Prismen. Schmelzp.: 215° (Zersetzung) (Jowett, *Soc.* **71**, 679). — $C_{17}H_{21}O_4N.HBr.AuBr_3$. Braune Prismen. Schmelzp.: 210° (Zersetzung) (J.).

Ueber Zweifel bezüglich der Einheitlichkeit gewisser als Scopolamin bezeichneter Präparate vgl. O. Hesse, A. ***303**, 163. Das reine l-Scopolamin ist identisch mit dem* **Hyoscin** *von Hesse (vgl. H., J. pr. [2]* ***64**, 353). Im Artikel des Hptw. über l-Scopolamin sind auch die früheren Angaben von Hesse über sein als „Hyoscin“ bezeichnetes Präparat verarbeitet; neuere Angaben von Hesse über „Hyoscin“ s. S. 620—621.*

b) *i-Scopolamin, rac.-Tropasäure-i-Scopolinester (*S. 796*). Das im Hptw. an dieser Stelle behandelte i-Scopolamin-Schmidt $C_{17}H_{21}O_4N + H_2O$ ist das Monohydrat des gleichen Alkaloïds, dessen Dihydrat in dem Hptw. S. 796 sub Nr. 5 aufgeführten „Atroscin-Hesse“ (vgl. unten) vorliegt (Gadamer, *Ar.* **236**, 382; O. Hesse, *J. pr.* [2] **64**, 370). *V.* Findet sich in den Scopoliawurzeln, theilweise vielleicht (Schmidt, *Ar.* **236**, 69) vorgebildet. — *Darst.* Aus dem käuflichen schwachdrehenden Hydrobromid durch Abscheidung mit $NaHCO_3$, Ausäthern und Krystallisirenlassen des Aetherrückstandes (Schm., *Ar.* **236**, 54). Durch Einwirkung von Ag_2O auf l-Scopolaminhydrobromid (s. o.) von normalem Drehungsvermögen (Schm.). Durch Einwirkung einiger Tropfen starker Natronlauge auf l-Scopolamin in alkoholischer Lösung während 12—24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur (Schm.). Bei letzterer Darstellungsart muss niedere Temperatur herrschen, damit keine Spaltung eintritt (G., *Ar.* **236**, 382; vgl. auch G., *Ar.* **239**, 324).

Das krystallwasserfreie Alkaloïd schmilzt bei 82—83° und löst sich bei 18° in 38 Thln. Wasser (H., *A.* **309**, 82). Das Monohydrat $C_{17}H_{21}O_4N + H_2O$ krystallisirt aus Wasser monoklin und zeigt den Schmelzp.: 56—57°. Die physiologische Wirkung ist keine stärkere, als die des l-Scopolamins (O. Meyer, *Ar.* **236**, 71). Ueber das Dihydrat $C_{17}H_{21}O_4N + 2H_2O$, vgl. unten sub Nr. 5 bei Atroscin. i-Scopolamin wird in wässeriger

Lösung durch Einfluss von Alkalien und stärkeren Basen hydrolytisch in rac.-Tropasäure (Spl. Bd. II, S. 933) und Scopolin (s. u.) gespalten (G., *Ar.* **239**, 321). — $C_{17}H_{21}O_4N.HCl$. Bei 100° wasserfrei. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (H., *J. pr.* [2] **64**, 373). — *$C_{17}H_{21}O_4N.HAuCl_4$. Kammförmige Krystalle. Schmilzt bei 201—202°; zersetzt sich bei 204—206°. Ziemlich schwer löslich in Wasser (H.). Schmelzp.: 208° (SCHM., GADAMER, *Ar.* **236**, 391). Gleicht in seinen Eigenschaften dem l-Scopolamingoldsalz (Hptw. Bd. III, S. 796) (SCHM.). — *$C_{17}H_{21}O_4N.HBr$. Monokline Krystalle (BUSZ), die bei 100° 1,95—2,15% Wasser verlieren; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt wasserfrei bei 180° (SCHM.). Krystallpulver aus Aceton. Schmelzp.: 181°. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die Hydrate verwittern an der Luft (H., *J. pr.* [2] **64**, 374). — $C_{17}H_{21}O_4N.HBr + {}^1/_2H_2O$. Rhombische Tafeln aus Wasser (H.). — $C_{17}H_{21}O_4N.HBr + 3H_2O$. Rhombische (ZIRNGIEBL, *A.* **309**, 87), flächenreiche Krystalle (aus verdünnter, wässeriger Lösung) (H.). — $C_{17}H_{21}O_4N.HJ + {}^1/_2H_2O$. Derbe Prismen aus Wasser. Schmelzp.: (trocken) 192°. Ziemlich löslich in heissem Wasser und Alkohol (H.). — Rhodanid $C_{17}H_{21}O_4N\,HCNS$. Farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzpunkt: 109° (SCHM.).

5) ***Atroscin-Hesse** $C_{17}H_{21}O_4N + 2H_2O$ (*S. 796*) ist ein Dihydrat desselben Alkaloïds, dessen Monohydrat in dem i-Scopolamin von SCHMIDT s. oben sub Nr. 4b vorliegt (GADAMAR, *Ar.* **236**, 382; vgl. SCHMIDT, *Ar.* **236**, 68; O. HESSE, *J. pr.* [2] **64**, 372). *B.* Aus dem i-Scopolamin Schmidt durch vollständiges Entwässern (Trocknen über Schwefelsäure, dann bei 60—80°), Lösen in absolutem Alkohol, Versetzen mit einigen Tropfen Wasser und sofortiges Impfen mit Atroscin-Hesse (G., *Ar.* **236**, 382). Durch Inactivirung von Hyoscin-Hesse (S. 620) (H., *J. pr.* [2] **64**, 378). — *Darst.* 10 g bromwasserstoffsaures Hyoscin werden in 60 ccm Alkohol gelöst und mit 0,117 g NaOH in conc. wässeriger Lösung versetzt; man neutralisirt nach 10 Stunden und behandelt den nach Verjagen des Alkohols hinterbleibenden Rückstand mit Soda und Chloroform; das vom Chloroform befreite Alkaloïd lässt man mit etwas Wasser in flachen Schalen in der Kälte krystallisiren (H., *J. pr.* [2] **64**, 382). — Rosettenartige Drusen aus kleinen Krystallnadeln. Schmelzp.: 37—38° (G.); 36—37° (H.). Optisch inactiv. Wird durch Lösen in wenig Alkohol, Versetzen mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und Impfen mit i-Scopolamin in dieses übergeführt. Geht auch beim Aufbewahren in i-Scopolamin über (vgl. G., *J. pr.* [2] **64**, 566; KUNZ-KRAUSE, *J. pr.* [2] **64**, 569). Giebt, mit Kali oder Baryt gespalten, Oscin (s. u.) und Atropa- bezw. Tropa-Säure (Spl. Bd. II, S. 849, 933). — Atroscinsalze s. bei i-Scopolamin.

Atroscinmethylhalogenide $C_{18}H_{24}O_4NX = C_{17}H_{21}O_4N.CH_3X$ (H., *J. pr.* [2] **64**, 375). — $C_{18}H_{24}O_4NCl + H_2O$. Prismen. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{18}H_{24}O_4N.AuCl_4$. Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 146°. — $C_{18}H_{24}O_4NBr + H_2O$. Glasglänzende Prismen aus Wasser. Schmelzp.: (trocken) 207°. — $C_{18}H_{24}O_4N.J + H_2O$. *B.* Aus Atroscin und CH_3J in kaltem Chloroform. Prismen aus Wasser. Wasserfreie Blättchen aus Chloroform. Schmelzp.: 202°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Atroscinäthylhalogenide $C_{19}H_{26}O_4NX = C_{17}H_{21}O_4N.C_2H_5X$ (H., *J. pr.* [2] **64**, 377). — $C_{19}H_{26}O_4N.AuCl_4$. Krystallpulver. Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{19}H_{26}O_4N.J$. *B.* Aus Atroscin und C_2H_5J in Chloroformlösung bei 80—90° im Rohre. Oktaëder aus Wasser. Schmelzp.: 170°.

Acetylatroscin $C_{19}H_{23}O_5N = C_{17}H_{20}O_4N(CO.CH_3)$. *B.* Aus Atroscin durch Acetanhydrid bei 80—90° (HESSE, *J. pr.* [2] **64**, 374). — Zäher Syrup. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser. Alkalisch. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure. — $(C_{19}H_{23}O_5N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Blassgelber, flockiger Niederschlag. Schmelzp.: ca. 165°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{19}H_{23}O_5N.HAuCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Sintert bei 120°. Schmelzp.: ca. 140°.

Verbindung $C_{34}H_{40}O_7N_2$. *B.* Durch $^1/_4$-stdg. Einwirkung von conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Scopolaminhydrochlorid (LUBOLDT, *Ar.* **236**, 15). Nur als Goldsalz erhalten. Zersetzt sich beim Eindampfen der salzsauren Lösung zur Verbindung $C_{17}H_{19}O_3N$. — $C_{34}H_{40}O_7N_2(HCl.AuCl_3)_2$. Feine, lange, fedrig gruppirte Nadeln aus viel siedendem Wasser. Schmelzp.: 183—185°.

Verbindung $C_{17}H_{19}O_3N$. *B.* Beim Eindampfen der salzsauren Lösung der Verbindung $C_{34}H_{40}O_7N_2$ (L., *Ar.* **236**, 16). — Nur als Platinsalz erhalten. — $(C_{17}H_{19}O_3N.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 220°.

6) ***Oscin, Scopolin** $C_8H_{13}O_2N$ (*S. 797*). *B.* Aus Hyoscin-Hesse (S. 620) und Atroscin (s. o.) durch heisses Barytwasser oder Salzsäure (O. HESSE, *J. pr.* [2] **64**, 281, 383).

Durch 10-stdg. Erhitzen von l-Scopolaminhydrobromid (S. 617) mit der gleichen Menge Aetzbaryt in wässeriger Lösung (LUBOLDT, *Ar.* **236**, 17). Durch Einwirkung von CH_3J auf Scopoligenin (s. u.) (L.). — Farblose, zunächst durchsichtige, bald matt werdende, prismatische Krystalle (aus Aether oder Petroleumäther). Schmelzp.: 109° (L.); 106° bis 107° (H.). Sublimirt bei 90°; Kp: 241—243° (H.). Sehr hygroskopisch. Tertiäre Base. Liefert bei vorsichtiger Oxydation mit $Ba(MnO_4)_2$ Scopoligenin. Wird bei 140° durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor nicht verändert. Lässt sich durch Säureanhydride acyliren. Enthält ein Methyl am Stickstoff; enthält keine Carbonylgruppe. — $C_8H_{13}O_2N.HCl + H_2O$. Farblose, durchsichtige Krystalle. — $C_8H_{13}O_2N.HBr$. Tafelförmige Krystalle aus Wasser; Nadeln aus Alkohol. — $C_8H_{13}O_2N.HJ$. Säulenförmige Krystalle. — $(C_8H_{13}O_2N)_2H_2SO_4$. Sehr hygroskopisches, krystallinisches Pulver. — Mandelsaures Salz $C_8H_{13}O_2N.C_8H_8O_3$. Blätterige Kryställchen. Schmelzp.: 112°.

Scopolinmethylammoniumoxydhydrat $C_8H_{13}O_2N.CH_3OH$. *B.* Aus Scopolin-Jodmethylat (Hptw. Bd. III, S. 797) durch Ag_2O in wässeriger Lösung. Nur in Lösung dargestellt (L., *Ar.* **236**, 29). — Liefert bei der Destillation „Methylscopolin" (s. u.), daneben Trimethylamin (Spl. Bd. I, S. 599).

Scopolinmethylammoniumchlorid, Scopolinchlormethylat $C_8H_{13}O_2N.CH_3Cl$. *B.* Aus dem Jodmethylat (Hptw. Bd. III, S. 797) durch AgCl (L., *Ar.* **236**, 26). — Blätterig krystallinische Masse. Schmilzt nicht bis 250°. — $^*(C_8H_{13}O_2N.CH_3Cl)_2PtCl_4$ (*S. 797, Z. 17 v. o.*). Gelbrothe, blätterige Krystalle. Schmelzp.: 238°. — $C_8H_{13}O_2N.CH_3Cl.AuCl_3$. Blättchen. Schmelzp.: 246°.

„Methylscopolin" $C_9H_{15}O_2N$. *B.* Durch Destillation einer wässerigen Lösung von Scopolinmethylammoniumoxydhydrat (s. o.) unter gleichzeitigem Durchleiten eines H-Stromes (neben Trimethylamin) (L., *Ar.* **236**, 29). — Hellgelb gefärbte, etwas dickflüssige Masse. Kp: 244° (unter Zersetzung). Geruch aminartig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Salze krystallisiren nicht, bezw. nur sehr schlecht. — $(C_9H_{15}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. — Doppelverbindung mit Trimethylaminplatinchlorid $(C_9H_{15}O_2N.HCl)_2PtCl_4 + [(CH_3)_3N.HCl]_2PtCl_4$. Orangefarbene, in der Form an Trimethylaminchloroplatinat (Spl. Bd. I, S. 599) erinnernde, gut ausgebildete Krystalle. — $C_9H_{15}O_2N.HCl.AuCl_3$.

„Methylscopolin"-Halogenmethylate $C_{10}H_{18}O_2NX$. Chlormethylat $C_9H_{15}O_2N.CH_3Cl$. Prismatische Krystalle, die bei 250° noch nicht schmelzen (L., *Ar.* **236**, 30). — $C_9H_{15}O_2N.CH_3Cl.AuCl_3$. Fedrig gruppirte, leicht lösliche Krystalle. Schmelzp.: 191°. — $[C_9H_{15}O_2N.CH_3Cl]_2PtCl_4$. Gelbrothe, blätterige Krystalle. Schmelzp.: 243—244°. — Jodmethylat $C_9H_{15}O_2N.CH_3J$. *B.* Aus „Methylscopolin" (s. o.) und CH_3J bei Gegenwart von Alkohol (L., *Ar.* **236**, 29). Syrupös, sehr schwer krystallisirend. Liefert bei der Destillation mit KOH einen stickstofffreien, ungesättigten Körper von der Zusammensetzung $C_7H_8O_2$ oder C_7H_6O(?) und Trimethylamin.

Scopoligenin $C_7H_{11}O_2N$. *B.* Durch vorsichtige Oxydation von Scopolin mit $Ba(MnO_4)_2$ (LUBOLDT, *Ar.* **236**, 22—26). — Nadeln durch Sublimation bei 120°; prismatische Krystalle aus Chloroform, Petroleumäther, Aether und Alkohol. Schmelzp.: 205—206°. Leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol, sehr wenig in Aether und Petroleumäther. Secundäre Base. Wird durch CH_3J in Scopolin zurückverwandelt. Die Salze sind in siedendem, absolutem Alkohol sehr wenig löslich, krystallisiren aber leicht aus Wasser und verdünntem Alkohol. — $(C_7H_{11}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Leicht lösliche, durchsichtige, braunrothe Krystalle. — $C_7H_{11}O_2N.HCl.AuCl_3$. Säulenförmige, dunkelgoldgelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 235—236°.

Nitrososcopoligenin $C_7H_{10}O_3N_2 = C_7H_{10}O_2N.NO$. *B.* Durch Einwirkung von $AgNO_2$ auf salzsaures Scopoligenin (s. o.) (L., *Ar.* **236**, 24). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 174—175°.

Acetylscopolin $C_9H_{15}O_3N = C_8H_{12}O_2N(CO.CH_3)$. *B.* Durch Erhitzen von Scopolin mit Essigsäure-Anhydrid oder -Chlorid auf 100—130° (MERCK, D.R.P. 79864; *Frdl.* **IV**, 1209). — Krystalle. Schmelzp.: 53°. Kp: oberhalb 250°. Löslich in Aether, Chloroform und Alkohol. — $C_9H_{15}O_3N.HAuCl_4$. Gelbe, salmiakähnliche Krystalle. Schmelzpunkt: 195—197°. Schwer löslich in Wasser.

***Benzoylscopolin** $C_{15}H_{17}O_3N = C_8H_{12}O_2N(CO.C_6H_5)$ (*S. 797, Z. 18 v. o.*). *B.* Durch wiederholtes Abdampfen von Scopolinbenzoat mit verdünnter Salzsäure oder durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Scopolin und Benzoësäure (M., D.R.P. 79864; *Frdl.* **IV**, 1209). — Strahlig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 68—70°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Alkohol. — $C_{15}H_{17}O_3N.HCl$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzpunkt: 249—250° (unter Zersetzung). — $(C_{15}H_{17}O_3N.HCl)_2PtCl_4$. Gelbrothe Krystalle. Sintert bei 185—187°; schmilzt bei 200—201° unter Aufschäumen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $^*C_{15}H_{17}O_3N.HAuCl_4$. Schmelzp.: 188°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{15}H_{17}O_3N.HNO_3$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat

$C_{15}H_{17}O_3N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Sintert bei 185—187°, schmilzt bei 200—201°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Cinnamoylscopolin $C_{17}H_{19}O_3N = C_8H_{12}O_2N(CO.CH:CH.C_6H_5)$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Scopolin und Zimmtsäure (M., D.R.P. 79864; *Frdl.* **IV**, 1209). — Krystallinisch erstarrender Syrup. Leicht löslich. — $C_{17}H_{19}O_3N.HBr$ und $C_{17}H_{19}O_3N.HNO_3$. In Wasser und 90%igem Alkohol leicht lösliche Krystalle.

Salicylscopolin $C_{15}H_{17}O_4N = C_8H_{12}O_2N(CO.C_6H_4.OH)$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von Scopolin mit der $1^1/_2$-fachen Menge Salicylid auf 230° im Oelbade (Luboldt, *Ar.* **236**, 35). — Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Aether und Petroleumäther. Schmelzp.: 105°. Die salzsaure Lösung giebt mit $FeCl_3$ violette Färbung. Eine 1%ige Lösung des salzsauren und essigsauren Salzes wirkt nicht mydriatisch. — $C_{15}H_{17}O_4N.HCl$. Nadeln (aus Wasser, Alkohol und Alkohol-Aether). — $(C_{15}H_{17}O_4N.HCl)_2PtCl_4$. a) $+ 2H_2O$, aus conc. heisser Lösung durch schnelles Abkühlen. Orangefarbene Blättchen. Schmelzp.: 205°. b) $+ H_2O$, aus dünnen Lösungen. Hellrothe Nadeln. Schmelzp.: 212°. — $C_{15}H_{17}O_4N.HCl.AuCl_3$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmelzp.: 195° (unter Aufschäumen). — $C_{15}H_{17}O_4N.HBr$. Zu Drusen vereinigte Kryställchen (aus Wasser und Alkohol). — $(C_{15}H_{17}O_4N)_2H_2SO_4$. Aeusserst hygroskopische Kryställchen.

Synthetisches Tropasäurederivat des Scopolins, Tropylscopoleïn $C_{17}H_{21}O_4N = C_8H_{12}O_2N\left(CO.CH<{CH_2.OH \atop C_6H_5}\right)$. *B.* Aus der Verbindung $C_{17}H_{19}O_3N$ (s. u.) durch Wasseraufnahme bei der Salzbildung (L., *Ar.* **236**, 40). — Isomer mit Scopolamin (S. 617), nur in Salzen bekannt. Eine 1%ige Hydrochloridlösung wirkt mydriatisch, jedoch schwächer als Scopolamin. — $C_{17}H_{21}O_4N.HCl$. — $(C_{17}H_{21}O_4N.HCl)_2PtCl_4$. Röthliches, amorphes Pulver (aus siedendem, salzsäurehaltigem Wasser). Schmelzp.: 246—248° (unter Zersetzung). — $C_{17}H_{21}O_4N.HCl.AuCl_3$. Amorphes Pulver. Fast unlöslich in siedendem, salzsäurehaltigem Wasser. Schmilzt bei 190° nach vorhergehendem Erweichen. — $C_{17}H_{21}O_4N.HBr$. — $C_{17}H_{21}O_4N.HNO_3$. Gelbliches, amorphes, sehr hygroskopisches Pulver. — $(C_{17}H_{21}O_4N)_2H_2SO_4$.

Verbindung $C_{17}H_{19}O_3N$ (A p o v e r b i n d u n g d e s T r o p y l s c o p o l e ï n s ?). *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von Scopolin mit der $1^1/_2$-fachen Menge Tropid oder Tropasäureanhydrid im Oelbade auf 230° (L., *Ar.* **236**, 40). Durch 10-stdg. Erhitzen von l-Scopolamin (S. 617) auf 230° im Oelbade (L.). — Weisses, amorphes Pulver. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Chloroform und verdünnten Säuren, weniger leicht in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 174° unter vorherigem Erweichen. Nimmt bei der Berührung mit verdünnten Säuren Wasser auf und liefert die Salze des Tropylscopoleïns (s. o.).

8) **Hyoscin-Hesse** $C_{17}H_{21}O_4N$ (*vgl. die Bemerkung auf S. 617 bei l-Scopolamin*). *V.* Neben sehr wenig Hyoscyamin (S. 615) und Atropin (S. 604) in den Blüten von Datura alba (China) (O. Hesse, *A.* **303**, 149). In der Mandragorawurzel (Thoms, Wenzel; vgl. O. H., *J. pr.* [2] **64**, 278; vgl. Th., W., *B.* **34**, 1025). In verschiedenen Solanaceen (vgl. H., *J. pr.* [2] **64**, 353). — *Darst.* Aus den Wurzeln von Scopolia atropoïdes (vgl. H., *J. pr.* [2] **64**, 354). — Farbloser, zu einem Firniss eintrocknender Syrup. Schmelzp.: ca. 50°. Ist bei 15° in 9,5 Thln. Wasser löslich, in der Hitze leichter löslich. In organischen Mitteln sehr leicht löslich. $[\alpha]_D$: —33,1°. Reagirt stark alkalisch. Giebt neutrale Salze. Ist gegen Ammoniak und Alkalimonocarbonate beständig. Wird durch Alkalien gespalten zu Oscin (S. 618) und Atropasäure (Spl. Bd. II, S. 849); Barytwasser bei 60° liefert Tropasäure (Spl. Bd. II, S. 933). Geringe Mengen von Alkalien in alkoholischer Lösung wandeln in Atroscin um; feuchtes Silberoxyd bewirkt diese Umwandelung nicht. — S a l z e: $C_{17}H_{21}O_4N.HCl + 2H_2O$. Derbe Krystalle aus Wasser. Scheidet sich wasserfrei als Krystallpulver vom Schmelzp.: 197° aus Aceton ab. — $C_{17}H_{21}O_4N.HAuCl_4$. Kammförmige, gelbe Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 198°. — $C_{17}H_{21}O_4N.HBr$. 1) Wasserfreies, krystallinisches Pulver aus absolutem Alkohol oder Aceton. 2) $+ {}^1/_2H_2O$. Rhomboëder aus Alkohol von 97%. 3) $+ 1H_2O$. Rhomboëder aus Alkohol von 93%. 4) $+ 2H_2O$. Prismen aus Alkohol von 60—80% oder aus sehr conc. wässeriger Lösung. Die Salze 2—4 verlieren das Wasser nicht im Exsiccator oder bei 55°; sie schmelzen gegen 90°. 5) $+ 3H_2O$. Nadeln aus conc. wässeriger Lösung. 6) $+ 3H_2O$. Rhombische Krystalle aus mässig conc. wässeriger Lösung. Die Salze 5 und 6 werden im Exsiccator wasserfrei. $[\alpha]_D$: —32,9° (c = 8, t = 15°) (wurde bei einem ganz atroscinfreien, 2 Mol. H_2O haltendem Präparat gefunden); meist bekommt man $[\alpha]_D$: —25,7° bis —25,9°. — $C_{17}H_{21}O_4N.HJ + {}^1/_2H_2O$. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 197°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol. — $(C_{17}H_{21}O_4N)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln aus Wasser. Scheidet sich wasserfrei aus Aceton ab. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Hyoscinmethylhalogenide $C_{18}H_{24}O_4NX = C_{17}H_{21}O_4N.CH_3X$ (*vgl. auch Hptw. S. 796, Z. 29—27 v. u.*). Die freie Ammoniumbase ist aus den Salzen nicht darstellbar (HESSE, *J. pr.* [2] **64**, 366). — $C_{18}H_{24}O_4NCl + H_2O$. *B.* Aus dem Jodid (s. u.) durch AgCl. Prismen. Schmelzp.: 189° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Platinsalz. Amorpher, blassgelber Niederschlag. — Goldsalz. Blättchen. Schmelzpunkt: 143°. — $C_{18}H_{24}O_4NBr$. Glasglänzende Krystalle mit $1H_2O$ aus Wasser. Schmelzpunkt (wasserfrei): 214°. — $C_{17}H_{21}O_4N.CH_3J$. *B.* Aus Hyoscin und Methyljodid in kalter Chloroformlösung. Krystallisirt aus Wasser mit $^1/_2H_2O$ in Würfeln. Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Bei 15° löst sich 1 Thl. in 67 Thln. Wasser und 267 Thln. Alkohol von 97%. $[\alpha]_D$: —13,8° (c = 2, t = 15°).

Hyoscinäthylhalogenide $C_{19}H_{26}O_4NX = C_{17}H_{21}O_4N.C_2H_5X$ (*vgl. auch Hptw. S. 796, Z. 26—25 v. u.*). — $C_{19}H_{26}O_4NCl + 2H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_{19}H_{26}O_4N.AuCl_4$. Krystallpulver. Schmelzp.: 100°. — $C_{19}H_{26}O_4NBr$. Prismatische, wasserhaltige Krystalle aus Wasser. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. — $C_{19}H_{26}O_4N.J$. Farblose Blättchen (aus Chloroform oder Wasser). Schmelzp.: 188°. Ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol (H., *J. pr.* [2] **64**, 369).

Acetylhyoscin $C_{19}H_{23}O_5N = C_{17}H_{20}(C_2H_3O)NO_4$ (*vgl. auch Hptw. S. 796, Z. 24—22 v. o.*). *B.* Aus Hyoscin und Acetanhydrid bei 85° (HESSE, *J. pr.* [2] **64**, 365). — Zäher Syrup, der erst bei 80° wasserfrei wird. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Reagirt stark alkalisch. Siedendes Barytwasser spaltet in Oscin (S. 618), Atropasäure (Spl. Bd. II, S. 849) und Essigsäure. — $C_{19}H_{23}O_5N.HAuCl_4$. Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt: 148°. — Bromhydrat. Firniss. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D$: — 8,9° (c = 7,16, t = 15°).

9) **Pseudohyoscyamin** $C_{17}H_{23}O_3N$. *V.* In der Mandragorawurzel (O. HESSE, *J. pr.* [2] **64**, 282). — $(C_{17}H_{23}O_3N)_2.H_2PtCl_6$. Blasgelber Niederschlag. — $C_{17}H_{23}O_3N.HAuCl_4$. Kryställchen aus Wasser. Schmelzp.: 174°. — Das Bromhydrat krystallisirt nicht aus Wasser und ist in Aceton ziemlich löslich.

17. *Bebeerin, Bebirin (*nicht identisch mit Buxin (?), s. unten*) $C_{18}H_{21}O_3N = C_{16}H_{14}O(OH)(O.CH_3)(N.CH_3)$ (*S. 797—798*). *V.* In der Wurzel von Pareira brava (SCHOLTZ, *Ar.* **237**, 199). — Sowohl das *krystallisirte, wie das *amorphe Alkaloïd enthalten $1O.CH_3$ und $1N.CH_3$ (HERZIG, MEYER, *M.* **18**, 385). Giebt, mit Zinkstaub destillirt, Methylamin (Spl. Bd. I, S. 596) und o-Kresol (Spl. Bd. II, S. 422). Mit H_2O_2 entsteht eine Säure $C_{18}H_{17}O_7N$ (s. u.) und ein Aldehyd (?) $C_{18}H_{17}O_6N$ (s. u.) (SCH., *Ar.* **236**, 533).

Dibebeerin-Xylylenammoniumbromid $C_{44}H_{50}O_6N_2Br_2 = C_6H_4(CH_2.NBr.C_{18}H_{21}O_3)_2$. *B.* Entsteht durch Einwirkung von o-Xylylenbromid (1 Mol.-Gew.) (Spl. Bd. II, S. 32) auf in Chloroform gelöstes, krystallisirtes Bebeerin (2 Mol.-Gew.) (SCH., *Ar.* **236**, 539). — Fast farblose, beissend und bitter schmeckende Blättchen (aus Alkohol und Aether). Schmelzp.: 258°. Unlöslich in Wasser.

Säure $C_{18}H_{17}O_7N$. *B.* Entsteht durch Oxydation des Bebeerins mit 3%iger Wasserstoffsuperoxyd-Lösung in der Kälte (6 Wochen schütteln) und Behandeln des Reactionsproductes mit Eisessig, worin die Säure unlöslich ist (SCHOLTZ, *Ar.* **236**, 538). — Schmelzpunkt: 270°. Gelbliche Krusten aus Wasser.

Aldehyd (?) $C_{18}H_{17}O_6N$. *B.* Neben der Säure $C_{18}H_{17}O_7N$ (s. o.) bei der Oxydation von Bebeerin mit H_2O_2; wird aus dem Reactionsproducte mit Eisessig extrahirt (SCH., *Ar.* **236**, 538). — Fast farblose Nadeln. Schmelzp.: 255°. Reducirt sofort ammoniakalische Silberlösung.

Phenylhydrazon des Aldehyds $C_{24}H_{23}O_5N_3 = C_{18}H_{17}NO_5:N.NH.C_6H_5$. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 166° (SCH., *Ar.* **236**, 539).

***Buxin.** Das Alkaloïd aus Buxus sempervirens (*S. 797—798*) ist nach SCHOLTZ, *Ar.* **236**, 541, nicht mit Bebeerin identisch, da es aus Methylalkohol nicht wie letzteres krystallisirt erhalten werden kann.

18. *Alkaloïde in **Berberis vulgaris** (*S. 798—804*).

1) ***Berberin** $C_{20}H_{17}O_4N$ (*S. 798—803*). Constitution des Berberiniumhydroxyds $C_{20}H_{18}O_4N.OH$ =

```
                          CH2.O.C
                           O.C ⟋ ⟍ CH
                              |      |
CH3.O.C      CH          C        CH
CH3.O.C ⟋ ⟍ C ⟋ ⟍ C ⟋ ⟍ C            ?
   |          C          N       CH2
HC ⟍ ⟋ ⟍ ⟋ ⟍ ⟋
   CH      CH    |   CH2
                 OH
```

(GADAMER, *Ar.* **239**, 657; *Ch. Z.* **26**, 291). Zur Constitution vgl. auch: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **81**,

157. — *V.* In den Wurzeln von Berberis Oetnensis (PERKIN, *Soc.* **71**, 1198). In Argemone mexicana (SCHLOTTERBECK, *Am. Soc.* **24**, 238). In den Pflanzen Berberis vulgaris und aquifolia, Hydrastis canadensis, Xanthorrhiza aquifolia, Coptis trifolia; Berberin kommt dagegen entgegen den Litteraturangaben nicht vor in Coccullus palmatus, Pareira brava, Menispermum canadense, Jeffersonia diphylla (GORDIN, *Ar.* **240**, 149). — *Das nach dem Verfahren von Gaze, Ar.* ***228***, *607 (S. 798, Z. 2—1 v. u.) aus dem Berberinaceton dargestellte Berberin ist nicht die freie Base, sondern deren Chlorhydrat* $C_{20}H_{17}O_4N.HCl + 2H_2O$*; der Chlorwasserstoff stammt aus dem Chloroform* (Go., MERRELL, *Ar.* **239**, 628).

Berberin lässt sich aus seinem sauren Sulfat in zwei Modificationen erhalten: als Berberiniumhydroxyd und Berberinal (GADAMER, *Ch. Z.* **26**, 291). Versetzt man saures Berberinsulfat mit der theoretischen Menge $Ba(OH)_2$, so erhält man eine intensiv dunkelbraunrothe, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, in welcher GADAMER das Berberiniumhydroxyd $C_{20}H_{19}O_5N$ annimmt. Giebt man nun überschüssige Natronlauge hinzu, so entsteht ein hell gefärbter Niederschlag, der sich leicht mit Aether ausschütteln lässt; diese Substanz von geringer Alkalescenz ist nach GADAMER durch Isomerisirung entstanden und besitzt die Structur: $C_6H_2(OCH_3)_2<{}^{CH\cdot C\text{———}}_{CHO\ \ NH.CH_2.CH_2}>C_6H_2<{}^{O}_{O}>CH_2$ (Berberinal) (vgl. auch GA., *Ch. Z.* **26**, 385). Sie bildet hellgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt: 144°, ist löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und liefert mit 30%iger Natronlauge das Dihydroberberin und das Oxyberberin (s. u.). Beim Erwärmen mit Wasser giebt sie eine stark alkalische Lösung von Berberiniumhydroxyd.

Berberin ist optisch inactiv (GA., *Ar.* **239**, 651). Es spaltet aus Chloroform HCl ab (Go., M., *Ar.* **239**, 636). Bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht Berberidinsäure (s. u.) (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **81**, 157). Physiologische Wirkung: MOSSE, TAUTZ, *C.* **1901** II, 786. — Nachweis des Berberins in Pflanzen: Go., *Ar.* **240**, 147. — Bestimmung des Hydrastins (Spl. Bd. II, S. 1201) und Berberins in der Wurzel von Hydrastis canadensis: Go., PRESKOTT, *C.* **1899** II, 122; vgl. auch Go., *Ar.* **239**, 638. Zur titrimetrischen Bestimmung des Berberins kann man salzsaures Berberin mit β-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium fällen und das überschüssige Thiosulfonat mit $^1/_{100}$ Normal-Jodlösung zurücktitriren (TRÖGER, LINDE, *Ar.* **238**, 6).

Das Phosphat hat die Zusammensetzung: $C_{20}H_{17}O_4N.2H_3PO_4$ mit wechselndem Gehalt an Krystallwasser (SHEDDEN, *C.* **1900** II, 538). — Benzolthiosulfonat $C_{20}H_{17}O_4N.C_6H_6O_2S_2$. Gelbe Nadeln. Löslich in heissem Wasser und Alkohol (TR., L., *Ar.* **239**, 126). — Benzol-m-bisthiosulfat $(C_{20}H_{17}O_4N)_2.C_6H_4(SO_2.SH)_2$. Gelber, sehr wenig löslicher Niederschlag (TR., MEINE, *B.* **35**, 2166). — p-Toluolthiosulfonat $C_{20}H_{17}O_4N.C_7H_8O_2S_2 + H_2O$. Gelbe Krystalle aus heissem Wasser (TR., L., *Ar.* **238**, 5). — α-Naphtalinthiosulfonat $C_{20}H_{17}O_4N.C_{10}H_8O_2S_2$. Gelbe Nadeln (aus heissem Alkohol). Schwer löslich in heissem Wasser (TR. L.,). — β-Naphtalinthiosulfonat $C_{20}H_{17}O_4N.C_{10}H_8O_2S_2$. Gelbe Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser (TR., L.).

*Hydroberberin $C_{20}H_{21}O_4N$ (*S. 800—801*). Ist rac.-Canadin (vgl. S. 623), denn es kann mit Hülfe der o-Bromcamphersulfonsäure in d- und l-Canadin gespalten werden (GADAMER, *Ar.* **239**, 650).

Dihydroberberin $C_{20}H_{21}O_5N = C_6H_2(O.CH_3)_2<{}^{CH=\!=C\text{———}}_{CH_2.OH\ \ NH.CH_2.CH_2}>C_6H_2<{}^{O}_{O}>CH_2$.
B. Durch Einwirkung von starker Natronlauge auf Berberinal (s. o.), neben Oxyberberin (s. u.) (G., *Ch. Z.* **26**, 292). — Gelbe krystallinische Base. Schmelzp.: 162—164°. Löslich in verdünnten Säuren. Geht leicht an der Luft in Berberin über.

*Oxyberberin (*S. 802, Z. 4 v. u.*) $C_{20}H_{19}O_6N =$
$C_6H_2(O.CH_3)_2<{}^{CH=\!=C\text{———}}_{CO_2H\ \ NH.CH_2.CH_2}>C_6H_2<{}^{O}_{O}>CH_2$. *B.* Durch Einwirkung von starker Natronlauge auf Berberinal, neben Dihydroberberin (s. o.) (G., *Ch. Z.* **26**, 292). — Unlöslich in verdünnten Säuren.

Berberidinsäure $C_{16}H_{11}O_6N =$ [Strukturformel: Pyridinring mit zwei CO_2H-Gruppen, über N, CH_2, CH_2 mit Benzolring mit $O\text{-}CH_2\text{-}O$ verknüpft; ?]
B. Durch Oxydation von Berberin mit verdünnter Salpetersäure (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **81**, 157). — Gelblichbraune prismatische Krystalle aus Wasser. Schwärzt sich bei ca. 235°; schmilzt bei 285° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Chloroform, schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol, leicht in Natronlauge mit blutrother Farbe. Bei Oxydation mit $KMnO_4$ in der Hitze entsteht Berberonsäure und ω-Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid. Die Salze

sind leicht löslich mit Ausnahme der Sibersalze. — Neutrales Silbersalz $Ag_2.C_{16}H_9O_6N$, aus der neutralisirten Lösung der Säure durch $AgNO_3$. Gelbe Fällung. Schwärzt sich am Licht. Wurde nicht frei von dem sauren Salz erhalten. — Saures Silbersalz $Ag.C_{16}H_{10}O_6N$, aus der wässerigen Lösung der Säure durch $AgNO_3$. Gelblichbraune Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen plötzlich unter Entwickelung dicker brauner Dämpfe.

4) *Canadin $C_{20}H_{21}O_4N$ (*S. 804*). a) ***l-Canadin*** (*S. 804*). *B.* Durch Spaltung des rac.-Canadins (Hydroberberins, S. 622) mittels o-Bromcamphersulfonsäure, neben d-Canadin (s. u.) (GADAMER, *Ar.* **239**, 658). — Schmelzp.: 132—133°. $\alpha[_D]$ bei 20°: —298,05° (0,2517 g gelöst zu 24,9 ccm Chloroform) (naturelles Canadin), —298,2° (0,2520 g gelöst zu 24,9 ccm Chloroform) (durch Spaltung von r-Canadin gewonnen).

b) ***d-Canadin.*** *B.* Durch Spaltung des rac.-Canadins (Hydroberberins) mittels o-Bromcamphersulfonsäure, neben l-Canadin (s. o.) (G., *Ar.* **239**, 659). — Schmelzp.: 139° bis 140°. $\alpha[_D]$ bei 20°: +297,43° (0,2537 g gelöst zu 24,9 ccm Chloroform).

c) ***rac.-Canadin*** *s. Hydroberberin, S. 622.*

19a. Boragineenalkaloïde.

Cynoglossin. *V.* In verschiedenen Boragineen, wie Cynoglossum off., Anchusa off., Echium vulg., neben anderen Alkaloïden (GREIMER, *Ar.* **238**, 509). — *Darst.* Wird aus den alkoholischen Pflanzenextracten mit alkoholischer $HgCl_2$-Lösung gefällt. — Krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Petroleumäther, unlöslich in Aether. Absorbirt begierig CO_2. Entwickelt mit NaOH Ammoniak. Wirkt curareartig. — Salze: Chlorhydrat. Nadeln, an der Luft zerfliesslich. — Platinsalz. Reguläre (SCHWARZMANN) Krystalle, aus alkoholischer Lösung fällbar. Löslich in Wasser. Zusammensetzung: 4,4 % Wasserstoff, 18,6 % Kohlenstoff, 32,6 % Platin.

Symphytocynoglossin. Alkaloïd aus Symphytum off. (G., *Ar.* **238**, 512). Unterscheidet sich vom Cynoglossin nur durch andere physiologische Wirkung.

20. *Capsicumalkaloïde (*S. 804*).

Capsacutin $C_{35}H_{54}O_4N_3$. *V.* In den Cayennefrüchten (Capsicum annuum und Capsicum fastigiotum) (MÖRBITZ, *C.* **1897** II, 593). — Krystalle (aus Petroleumäther) von sehr scharfem Geschmack. Schwer löslich in Wasser und Petroleumäther.

Capsaïcin $C_{18}H_{28}O_3N$ *s. S. 461—462.*

21. *Carpaïn $C_{14}H_{25}O_2N$ (*S. 804*). {*V.* ..... (VAN RYN}, *Ar.* **231**, 184). — Rhombische Krystalle (WICHMANN). Schmelzp.: 121° (v. R., *Ar.* **235**, 332). — Salze: v. R., *C.* **1897** I, 985. — *Hydrochlorid. Rhombisch oder monoklin (W., *Ar.* **235**, 339). — *Nitrat. Monoklin (W.).

***Nitrosocarpaïn** $C_{14}H_{24}O_3N_2$ (*S. 804*). Giebt mit Benzoylchlorid einen krystallisirten Körper vom Schmelzp.: 100° (v. R., *C.* **1897** I, 985).

Methylcarpaïn $C_{15}H_{27}O_2N$. *B.* Durch Einwirkung von JCH_3 auf Carpaïn; nebenbei entsteht eine zweite jodhaltige Verbindung (VAN RYN, *Ar.* **235**, 335; *C.* **1897** I, 985). — Farblose Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 71°. Reagirt mit Benzoylchlorid. — $(C_{15}H_{27}O_2N)_2H_2PtCl_6$.

Carpaïnphenylthioharnstoff $C_{21}H_{30}O_2N_2S = C_6H_5.NH.CS.NC_{14}H_{24}O_2$. *B.* Aus Carpaïn und Phenylsenföl in warmem absoluten Alkohol (LITTERSCHEID, *Ar.* **238**, 239). — Nädelchen. Schmelzp.: 107°. Wenig beständig.

21a. Cheirinin $C_{18}H_{35}O_{17}N_3$. Alkaloïd aus den Samen des Goldlacks (Cheiranthus Cheiri L.) (REEB, *A. Pth.* **43**, 139). — Farblose, kleine Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser und Petroleumäther, löslich in warmem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Essigester. Schmelzp.: 73—74°. Die pharmakologische Wirkung ist ähnlich wie die des Chinins.

22. *Alkaloïde in Chelidonium majus (*S. 804—806*).

1) *Chelerythrin $C_{23}H_{23}O_5N = C_{21}H_{17}O_4N + C_2H_5OH$ (*S. 804—805*). *V.* In Sanguinaria canadensis (R. FISCHER, *Ar.* **239**, 410). In Bocconia (Macleya) cordata (MURRILL, SCHLOTTERBECK, *C.* **1900** II, 387; *B.* **33**, 2806). In Chelidonium majus (WINTGEN, *Ar.* **239**, 448). Betreffs des Vorkommens in der {Wurzel von Glaucium luteum: PROBST, . . .} vgl. R. F., *Ar.* **239**, 429. — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 203—204°. Sehr säure-

empfindlich. Färbt sich bereits durch die Kohlensäure der Luft gelb. Versuche zur Gewinnung der alkoholfreien Substanz: R. F., *Ar.* **239**, 413. Wird in saurer Lösung durch KJ roth gefällt (ORLOFF, *C.* **1897** I, 1214). — $C_{21}H_{17}O_4N.H_2SO_4 + 2H_2O$. Goldgelbe, in kaltem Wasser sehr wenig lösliche Nadeln.

2) ***Sanguinarin** (*S. 805*) $C_{20}H_{15}O_4N + {}^1/_2C_2H_5.OH$ (R. FISCHER, *Ar.* **239**, 416). *V.* In Sanguinaria canadensis (R. F., *Ar.* **239**, 416). In der Wurzel von Chelidonium majus (E. SCHMIDT, *Ar.* **239**, 397). Sehr kleine Mengen sind in Stylophorum diphyllum enthalten, neben Chelidonin (s. u.), Protopin (S. 625), Diphyllin, Stylopin (Spl. zu Bd. III, S. 948) und Chelidonsäure (Hptw. Bd. I, S. 846—847) (SCHLOTTERBECK, WATKINS, *B.* **35**, 20). — Krystallisirt vielleicht je nach Umständen mit Alkohol oder mit Wasser. Aggregate weisser Platten aus Aether, die sich an der Luft roth färben. Sehr leicht löslich in Aether (SCH., W.).

3) ***Chelidonin** $C_{20}H_{19}O_5N + H_2O$ (vgl. SCHLOTTERBECK, WATKINS, *B.* **35**, 13) (*S. 805*). *V.* Im Chelidonium majus (WINTGEN, *Ar.* **239**, 438). Neben Stylopin, Protopin, Diphyllin, Sanguinarin (s. o.) und Chelidonsäure in Stylophorum diphyllum (SCH., WA., *B.* **35**, 7). — Schmelzp.: 135—136° (W.); 136° (SCH., W.). Verliert sein Krystallwasser vollständig erst oberhalb 100°, lässt sich in Gegenwart von Jodeosin nicht titriren. $[\alpha]_D^{20}$ in 96%igem Alkohol: +115° 24′ (p = 2), 150° 59′ (c = 1). Zeigt die Erscheinung der Triboluminescenz sehr stark. Enthält eine Hydroxylgruppe, deren Wasserstoffatom leicht gegen Acetyl bezw. Benzoyl ausgetauscht wird; enthält keine Methoxylgruppen; ist wahrscheinlich eine tertiäre Base. Bei der Einwirkung von überschüssigem Bromwasser auf eine Lösung in verdünnter Schwefelsäure entsteht ein Perbromid, welches in alkoholischer Lösung durch Reductionsmittel oder durch längeres Erwärmen in Monobromchelidonin (s. u.) übergeht. Wird durch H_2O_2 in Oxychelidonin (s. u.) verwandelt. — *$(C_{20}H_{19}O_5N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelblicher Niederschlag, der unter Methylalkohol sich allmählich in Nadeln umwandelt. — $C_{20}H_{19}O_5N.HJ$. Farblose, lichtempfindliche Krystalle aus Alkohol. — $C_{20}H_{19}O_5N.HJ.J_2$. Hellrothe Nadeln. — $C_{20}H_{19}O_5N.HJ.J_5$(?). Fast schwarze Prismen. — *Sulfat. $[\alpha]_D^{20}$: +90° 56′ in Wasser (c = 2). — $C_{20}H_{19}O_5N.H_3PO_4$.

***Jodäthylat** $C_{22}H_{24}O_5NJ = C_{20}H_{19}O_5N.C_2H_5J$ (*S. 805*). *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Chelidonin mit C_2H_5J auf 130—140° (SCH., WA., *B.* **35**, 15). — Nadeln (aus Alkohol + Aether). Wird von Kalilauge nicht verändert.

Monoacetylchelidonin $C_{22}H_{21}O_6N = C_{20}H_{18}(C_2H_3O)O_5N$. *B.* Durch Erhitzen von Chelidonin mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (WI., *Ar.* **239**, 440). — Blättchen. Schmelzp.: 160—161°. — $(C_{22}H_{21}O_6N.HCl)_2PtCl_4$. Gelblich weisser, amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 204°. — $C_{22}H_{21}O_6N.HCl.AuCl_3$. Amorpher Niederschlag. Schmelzpunkt: 155°.

Monobenzoylchelidonin $C_{27}H_{23}O_6N = C_{20}H_{18}(C_7H_5O)O_5N$. *B.* Aus Chelidonin und der doppelten Menge Benzoësäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 725) bei Wassertemperatur (WI., *Ar.* **239**, 442). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 210—211°.

Monobromchelidonin $C_{20}H_{18}O_5NBr$. *B.* Durch Einwirkung von überschüssigem Bromwasser auf eine Lösung des Chelidonins in verdünnter Schwefelsäure und Behandeln des entstehenden Perbromids in alkoholischer Lösung mit Reductionsmitteln bezw. längeres Erwärmen der alkoholischen Lösung des Perbromids (WINTGEN, *Ar.* **239**, 443). — Schwach gelb gefärbte Krystalle aus Essigäther. Schmelzp.: 230° (unter Zersetzung). — $(C_{20}H_{18}O_5NBr.HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$. Amorpher, schwach gelber Niederschlag. Schmelzpunkt des getrockneten Salzes: 231°. — $C_{20}H_{18}O_5NBr.HCl.AuCl_3$. Amorphes Pulver. Schmelzp.: 157° bis 158°.

Oxychelidonin $C_{20}H_{19}O_6N + H_2O$. *B.* Durch Einwirkung von H_2O_2 auf eine conc. Lösung von Chelidonin in verdünnter Schwefelsäure (W., *Ar.* **239**, 444). — Tafelförmige Krystalle. Schmelzp.: oberhalb 250°. Sehr wenig löslich in Wasser, etwas leichter in verdünntem Alkohol und verdünnter Schwefelsäure. Enthält das Sauerstoffatom nicht als OH-Gruppe, sondern in einer labilen, peroxydartigen Bindungsform. Regenerirt bereits bei dem Versuch, das Golddoppelsalz darzustellen, Chelidonin, desgleichen bei der Einwirkung von SO_2 oder nascirendem Wasserstoff, scheidet dagegen aus KJ kein freies Jod ab.

4) ***Homochelidonin** (*S. 805—806*). 1) *α-Derivat (*S. 805*). α-Homochelidonin scheint die Zusammensetzung $C_{21}H_{21}O_5N$ zu besitzen (E. SCHMIDT, *Ar.* **239**, 405, 560). — *β- und γ-Homochelidonin zeigen die Zusammensetzung $C_{21}H_{23}O_5N$ und nicht $C_{21}H_{21}O_5N$ (E. SCH., *Ar.* **239**, 403, 560; sie würden darnach als Dihydrohomochelidonine zu bezeichnen sein.

S. 805, Z. 13—12 v. u. streiche den Passus: „In der Wurzel von Sanguinaria canadensis (König, Tietz, Privatmittheilung)".

b) und c) *β- und γ-Homochelidonin $C_{21}H_{23}O_5N$ (*S. 805—806*). Die als β- und γ-Homochelidonin bezeichneten Substanzen lassen sich durch geeignete Fällungs- bezw. Lösungs-Mittel in einander überführen. Je nach dem angewandten Fällungsmittel, der Temperatur, Concentration und Natur des Lösungsmittels erscheint die eine oder die andere Form, und zwar γ-Homochelidonin entweder mit oder ohne, β-Homochelidonin stets ohne Lösungsmittel (Alkohol, Essigäther). Krystalle, welche bei 100° keinen Gewichtsverlust zeigen, aber bei 159° sintern, um erst bei 169° vollständig zu schmelzen, sind Gemische beider Arten (R. FISCHER, *Ar.* **239**, 419).

V. In Sanguinaria canadensis (KÖNIG, TIETZ, *Ar.* **231**, 145; R. F., *Ar.* **239**, 409). In Chelidonium majus (WINTGEN, *Ar.* **239**, 449). In Eschscholtzia californica (R. F., *Ar.* **239**, 423). In Bocconia (Macleya) cordata (neben Protopin, s. u.) (MURRILL, SCHLOTTERBECK, *C.* **1900** II, 387; *B.* **33**, 2806; vgl. auch *B.* **33**, 3469; HOPFGARTNER, *M.* **19**, 198).

*β-Derivat (*S. 805—806*). Monokline Prismen (SCHWANTKE, *Ar.* **239**, 424, 450). Schmelzp.: 159° (R. F.; M., SCH.); 160—161° (W.); 157—158° (H.). Die wiedererstarrte Masse schmilzt bei 166—167° (H.). Verliert bei 100° nicht an Gewicht (R. F.). Leicht löslich in Chloroform und Essigäther, weniger in Alkohol, CS_2 und Benzol. In Aether ist die krystallisirte Base wenig, die frischgefällte reichlich löslich. Mit conc. Schwefelsäure erfolgt gelbliche, dann rosa oder rothviolette Färbung. Enthält zwei Methoxylgruppen. — $C_{21}H_{23}O_5N.HCl + 1^1/_2 H_2O$. Weisse Nadeln. 1 Thl. löst sich in 27 Thln. Wasser von 11°. Bei 100° entweicht $1 H_2O$. — $(C_{21}H_{23}O_5N.HCl)_2PtCl_4 + 2^1/_2 H_2O$. Feinkörniges Pulver. Das Wasser entweicht bei 100°. — *$C_{21}H_{23}O_5N.HCl.AuCl_3$. Blutroth gefärbte Warzen aus Alkohol. Schmelzp.: 187° (W.). — $C_{21}H_{23}O_5N.HBr + 1^1/_2 H_2O$. — $C_{21}H_{23}O_5N.HJ + H_2O$. — $C_{21}H_{23}O_5N.HNO_3 + 1^1/_2 H_2O$. Farblose Nadeln. 1 Thl. löst sich in 83 Thln. Wasser von 9,5°. Löslich in Alkohol. Bei 100° entweicht ein Theil des Wassers.

*γ-Derivat (*S. 806*). Monokline (SCHWANTKE, *Ar.* **239**, 449) Krystalle. Schmelzp.: 169°. Krystallisirt aus Alkohol mit $^1/_2$ Mol. C_2H_5OH; verwittert und verliert den Krystallalkohol bei 100°. — $(C_{21}H_{23}O_5N.HCl)_2PtCl_4$ + aq. Amorphes Pulver. — *$C_{21}H_{23}O_5N.HCl.AuCl_3$. Blutroth gefärbte Warzen aus Alkohol. Schmelzp.: 187°.

5) ***Protopin** $C_{20}H_{19}O_5N$ (*S. 806*). Zusammensetzung: $C_{20}H_{19}O_5N$ und nicht $C_{20}H_{17}O_5N$ (E. SCHMIDT, *Ar.* **239**, 398). *V.* In Glaucium luteum (neben Glaucin, s. S. 657) (R. FISCHER, *Ar.* **239**, 437). In den Wurzeln von Adlumia cirrhosa (SCHLOTTERBECK, *Am.* **24**, 249). In Eschscholtzia californica (R. F., *Ar.* **239**, 425). In Sanguinaria canadensis (R. F., *Ar.* **239**, 420). In Chelidonium majus (WINTGEN, *Ar.* **239**, 447). In Argemone mexicana (SCHL., *Am. Soc.* **24**, 240). In der Wurzel von Diclytra spectabilis (ca. 1%) (GADAMER, *C.* **1901** II, 814). Neben Chelidonin Stylopin, Diphyllin, Sanguinarin (S. 624) und Chelidonsäure in Stylophorum diphyllum (SCHL., WATKINS, *B.* **35**, 18). — *Darst.* Aus Macleya cordata; wird von dem neben ihm vorkommenden β-Homochelidonin (s. o.) durch die Schwerlöslichkeit des Nitrats getrennt (HOPFGARTNER, *M.* **19**, 183). — Monokline Krystalle (SCHWANTKE, *Ar.* **239**, 402, 420, 425, 437). Schmelzp.: 204° (208° corr.) (MURRILL, SCHL., *C.* **1900** II, 387; *B.* **33**, 2805); 207° (W.); 206—207° (F.); 201—202° (G.) Ziemlich schwer löslich in CS_2, sehr wenig in Petroleumäther. In viel Ammoniak mit gelber Farbe löslich. Enthält keine Methoxylgruppen (SCHL., WA.). Mit conc. Schwefelsäure erfolgt erst gelbe, dann violette, schliesslich grasgrüne Färbung, endlich Entfärbung; mit Salpetersäuredämpfen blaue Färbung. Entwickelt beim Erhitzen mit PCl_5 keinen HCl. — *$C_{20}H_{19}O_5N.HCl$. Wasserfrei (G., *C.* **1901** II, 814). Sechsseitige Prismen. 1 Thl. löst sich in 143 Thln. Wasser von 13°. Löslich in Alkohol. Bei 150° entweicht noch kein Wasser. — $(C_{20}H_{19}O_5N.HCl)_2PtCl_4 + 2 H_2O$. Feinkrystallinisches Pulver (W.). — $C_{20}H_{19}O_5N.HCl.AuCl_3$. Rothbraune, warzenförmige Masse (W.). — Perjodid. Weinrothe Rosetten (SCHL., WA.). — $C_{20}H_{19}O_5N.HNO_3$. Weisses, leichtes, mikrokrystallinisches Pulver. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, löslich in Alkohol. 1 Thl. löst sich in 714 Thln. Wasser von 4°.

Jodmethylat $C_{20}H_{19}O_5N.CH_3J$. Prismen aus Wasser. Giebt mit Silbernitrat das Methylnitrat $C_{20}H_{19}O_5N(CH_3.NO_3) + 4 H_2O$ (gelbliche Nadeln) (H.).

23. *Alkaloïde der **Chinarinden** (*S. 806—862*). Vertheilung der Alkaloïde auf die Organe der Cinchonapflanze: SCHÄR, *Ar.* **235**, 647.

Die Chinaalkaloïde addiren als bromwasserstoffsaure Salze in Eisessiglösung Brom unter Bildung von Bromhydratperbromiden der Alkaloïddibromide: (Alkaloïddibromid + 2 HBr + Br_2); durch schweflige Säure werden unter Reduction des „freieren" Broms Bromhydrate der Alkaloïddibromide gebildet. Die Perbromide sind meist krystallinisch, nur Chinidin giebt ein öliges Derivat (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **63**, 314).

*Bestimmung der Alkaloïde in der Chinarinde (*S. 806—807*). Verfahren durch Extraction mit starker Chloralhydratlösung: Lenz, *Fr.* **38**, 141. Titrimetrische Methode: Ekroos, *Ar.* **236**, 328; vgl. dazu Linde, *Ar.* **237**, 401.

1) *Chinin $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3H_2O$ (*S. 807—821*). Constitution:

```
               CH
            /      \
        H2C    CH2    CH.CH:CH2
         |      |      |
        HO.C   CH2    CH2
         |  \    |    /
         |      N
        CH2                          ?
         |
        C      CH
      //  \  /    \\
    HC     C       C.O.CH3
           ||      |
    HC     C       CH
      \\ N/ \ CH //
```

(vgl. Skraup, *M.* **21**, 880). *B.* {. . . . (Grimaux, Arnaud, ...}; vgl. auch D.R.P. 64832; *Frdl.* **III**, 976). — Liefert durch Einwirkung des elektrischen Stromes in wässeriger schwefelsaurer Lösung eine grüne harzige, dem Thalleiochinin (vgl. Hptw. Bd. III, S. 808) ähnliche Masse (Pommerehne, *Ar.* **235**, 368). Verhalten bei der elektrolytischen Reduction: Tafel, Naumann, *B.* **34**, 3299. In conc. salzsaurer Lösung entsteht mit der Lösung von Chlorjod in Salzsäure ein gelber harzartiger Niederschlag von salsaurem Chlorjodchinin; in verdünnter wässeriger oder alkoholischer Lösung entsteht dagegen farbloses Monojodchinin (S. 629) (Ostermayer, D.R.P. 126796; *C.* **1902** I, 80). Durch längeres Kochen mit Essigsäure entsteht Chinicin (S. 630) (v. Miller, Rohde, Fussenegger, *B.* **33**, 3227). Darstellung von Isovalerylchinin und einer Verbindung desselben mit Salicylsäure: Wendt, D.R.P. 83530; *Frdl.* **IV**, 1243. Chinin reagirt mit Alkylisocyanaten oder substituirten Carbaminsäurechloriden unter Bildung von Substitutionsproducten des Chininkohlensäureamids (Zimmer & Co., D.R.P. 109259; *C.* **1900** II, 404). Chinin wird im Organismus des Hundes zum grössten Theil zerstört, zum kleinen Theil in eine basische Verbindung $C_{23}H_{22}O_2N_2$ (S. 627) umgewandelt (Merkel, *A. Pth.* **47**, 165).

Reactionen auf Chinin* (*S. 808*). 1) Modificationen der *Thalleiochininprobe. Statt Chlorwasser wendet Pollacci (*G.* **28 I, 393) Bleisuperoxyd an. — Versetzt man eine Lösung von 0,003—0,005 g Chininsulfat in 5 ccm Wasser mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:4), dann mit Chlorkalklösung bis zum Aufhören der blauen Fluorescenz, so ruft Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak smaragdgrüne Färbung hervor, welche durch einen kleinen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure in blutroth übergeht (Hyde, *C.* **1897** I, 1074).

Zur **Chininprüfung* (*S. 808*) vgl. Weller, *C.* **1897** II, 227.

*Chininmonochlorhydrat (*S. 809*). Giebt mit Kaffeïn (S. 704) eine leicht lösliche Doppelverbindung (Kreidmann, D.R.P. 106496; *C.* **1900** I, 1084; Schröder, Krämer, D.R.P. 120925; *C.* **1901** I, 1303). — Antimonpentafluoridchininchlorhydrat $C_{20}H_{24}O_2N_2.HCl.SbFl_5$. *B.* Durch Eindampfen einer mit etwas HCl angesäuerten und mit $SbFl_5$-Lösung versetzten Chininchlorhydratlösung (Redenz, *Ar.* **236**, 276). Citronengelbe Krystalle (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 213—214°. — Stickstoffwasserstoffsaures Chinin $C_{20}H_{24}O_2N_2.N_3H$. *B.* Durch ganz gelindes Erwärmen von Chinin mit der Säure bis zur nahezu vollständigen Lösung und Stehenlassen des Filtrates über Schwefelsäure bei durch zeitweisen Zusatz von 1 Tropfen Säure schwach sauer erhaltener Reaction (Pommerehne, *Ar.* **236**, 483). Harte, glänzende Tafeln, zum Theil zu Drusen verwachsen. Giebt bei 100° die Säure noch nicht vollständig ab. — *Chininsulfat $2Ch.H_2SO_4 + 8H_2O$ (*S. 809—810*). Prüfung auf salzsaures Chinin: Kubli, *C.* **1897** I, 132, 264. — *$2Ch.2HCl.H_2SO_4 + 3H_2O$ (*S. 810*). {Nädelchen (Grimaux, ...}; D.R.P. 74821; *Frdl.* **III**, 977). — *$2Ch.2HBr.H_2SO_4 + 3H_2O$ (*S. 810*). {Grimaux}; D.R.P. 74821; *Frdl.* **III**, 977). — *Herapathit $4Ch.3H_2SO_4.2HJ.J_4 + 6H_2O$ (*S. 810*). Reaction mit $BaCO_3$ in verdünntem Alkohol: Christensen, *Z. a. Ch.* **14**, 297.

Neutrales Glycerophosphat (vgl. Spl. Bd. I, S. 126) $C_3H_9O_6P.C_{20}H_{24}O_2N_2 + 10H_2O$ (Folières, *C.* **1898** I, 782; vgl. Adrian, Trillat, *Bl.* [3] **19**, 686). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Basisches Glycerophosphat $C_3H_9O_6P.2C_{20}H_{24}N_2O_2 + 7H_2O$ (F., *C.* **1898** I, 782). Enthält $4H_2O$ (Guédras, *C.* **1899** II, 626). *Darst.* Man mischt äquivalente Lösungen von Glycerinphosphorsäure und Chinin, oder von Calciumglycerophosphat und einem Chininsalz (Moncour, *C.* **1898** I, 1132). Schmelzp.: 154°. Weisse, geruchlose, bitter schmeckende Nadeln. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, sehr leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. — Bas. Chininglycerinphosphat mit 5 Mol. H_2O. *B.* Aus Glycerinphosphorsäure durch Zusatz eines Ueberschusses von Chininhydrat bis zur alkalischen Reaction (Prunier, *C.* **1900** II, 1023). Enthält 70% Chinin und 19% Glycerinphosphorsäure. Schmelzp.: ca. 150°. Löslich in 600 Thln. kaltem und 100 Thln. siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Glycerin und Säuren, schwer in Aether und Chloroform. Ein Theil des Chinins spaltet sich aus der Verbindung erst durch Kochen mit Lauge ab.

*Isovaleriansaures Chinin (*S. 811*). Zeigt starke Triboluminescenz (TSCHUGAEW, *B.* **34**, 1824). — d-Brenzweinsaures Chinin (Spl. Bd. I, S. 291). Sintert bei 166°, schmilzt bei 169—171°. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 18° 4,2 Thle. (LADENBURG, *B.* **31**, 525). — l-Brenzweinsaures Chinin (aus einer Säure bereitet, welche ca. 74% l-Säure enthielt). 100 Thle. Alkohol lösen bei 18° 15 Thle. des Salzes (L., HERZ, *B.* **31**, 159). — i-Brenzweinsaures Chinin. Sintert bei 173°, schmilzt bei 174—175°. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 18° 3,2 Thle. (L., *B.* **31**, 525). — d-Trimethylbernsteinsaures Chinin $C_7H_{12}O_4.C_{20}H_{24}O_2N_2$. Schmelzp.: 197—198°. Schwer löslich in Wasser (PAOLINI, *G.* **30** II, 508). — Glykuronsaures Chinin (vgl. Spl. Bd. I, S. 427) $C_6H_{10}O_7.C_{20}H_{24}O_2N_2$. Krystalle aus Alkohol. Sintert bei 175°, schmilzt bei 180°. Schwer löslich, ausser in Alkohol. $[\alpha]_D$: $-80,1°$ (c = 9,36) (NEUBERG, *B.* **33**, 3321). — l-Trioxyglutarsaures Chinin (vgl. Hptw. Bd. I, S. 831) $C_5H_8O_7(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2$. Farblose Nädelchen. Schmelzp.: 172°. Schwer löslich in kaltem, ziemlich in heissem Wasser, unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Alkohol. $[\alpha]_D$: $-112,5°$ (c = 2) (N., WOHLGEMUTH, *H.* **35**, 59 Anm.). — d-Zuckersaures Chinin (vgl. Spl. Bd. I, S. 436) $C_6H_{10}O_8(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 174° (N., *B.* **34**, 3967 Anm.). — Norisozuckersaures Chinin (vgl. Spl. Bd. I, S. 436) $C_6H_{10}O_8(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2$. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 207°. Schwer löslich, ausser in heissem Wasser. $[\alpha]_D$: $-125°$ (N., WOLFF, *B.* **34**, 3846).

p-Toluolthiosulfonsaures Chinin (vgl. Spl. II, S. 84) $C_{20}H_{24}O_2N_2.C_7H_8O_2S_2$. Nadeln aus Alkohol (TRÖGER, LINDE, *Ar.* **239**, 135). — Basisches Chininsalz des Saccharins (vgl. Spl. Bd. II, S. 799) $C_7H_5O_3NS.C_{20}H_{24}O_2N_2.H_2O$. *B.* Man mischt eine lauwarme Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumsaccharinat in 60%igem Alkohol mit einer lauwarmen Lösung von 1 Mol.-Gew. basischen Chininsulfates in 95%igem Alkohol. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Na_2SO_4 wird eingedunstet und der bei 100° getrocknete Rückstand aus Holzgeist krystallisirt (DÉFOURNEL, *Bl.* [3] **25**, 607). Nadeln. Schmelzp.: 194—195° (Zersetzung). Fast unlöslich in kaltem, löslicher (1:130) in siedendem Wasser (die Lösung fluorescirt), löslich in kaltem Methyl- und Aethyl-Alkohol, sowie Chloroform und heissem Glycerin. Schmeckt anfangs süss, später bitter. — d-Methylbenzylessigsaures Chinin. Prismen. Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Wasser. $[\alpha]_D$: $-113°$ (in Alkohol); $-76°$ in Essigester (KIPPING, *P. Ch. S.* Nr. 246). Schmelzp.: 117° (LAPWORTH, LENTON, *P. Ch. S.* Nr. 246). — Chininsalze der Mandelsäuren *s. Spl. Bd. II, S. 923, 925.* — Chininsalze der Hexahydrophtalsäuren *s. Spl. Bd. II, S. 1024.* — *Galläpfelgerbsaures Chinin (*S. 812*) (vgl. Spl. Bd. II, S. 1113). In Methylalkohol (c = 0,5, t = 15°) ist $[\alpha]_D = -40°$ (ROSENHEIM, SCHIDROWITZ, *Soc.* **73**, 884).

Verbindung $C_{23}H_{22}O_2N_2$. *V.* Im Harne von Hunden, denen Chininchlorhydrat verabreicht worden war (MERKEL, *A. Pth.* **47**, 165). — *Darst.* Man schüttelt den alkoholischen Auszug des eingeengten Harnes bei alkalischer Reaction mit Aether aus und krystallisirt den Rückstand der ätherischen Lösung aus wässerigem Alkohol um (M.). — Nadeln. Erweicht bei 183°, schmilzt bei 202°. — Chloroplatinat amorph.

***Methylchinin** $C_{21}H_{26}O_2N_2 = C_{20}H_{23}(CH_3)O_2N_2$ (*S. 814, Z. 6 v. o.*). *B.* Bei der Einwirkung von CH_3J auf Chinicin (S. 630) in Chloroformlösung (v. MILLER, ROHDE, FUSSENEGGER, *B.* **33**, 3232).

***Jodmethylat** $C_{22}H_{29}O_2N_2J$ (*S. 814, Z. 20 v. o.*). Krystallisirt aus Wasser oder 96%igem Alkohol mit 1 Mol. H_2O; aus Aether oder Chloroform wasserfrei. Schmelzpunkt: 180° (wasserfrei) (v. M., R., F.).

S. 814, Z. 8 v. u. statt: „SKAUP“ lies: „SKRAUP“.

S. 815, Z. 4 und 5 v. o. statt: „Tolychinin“ lies: „Tolylchinin“.

Chininphosphorsäureester, Phosphorylchinin $C_{60}H_{69}O_7N_6P = (C_{20}H_{23}O_2N_2)_3PO$. *B.* Durch Erhitzen von freiem Chinin mit Phosphoroxychlorid in Benzollösung (ZIMMER & Co., D.R.P. 115920; *C.* **1900** II, 1189). — Schmelzp.: 260° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, leicht in verdünnten Säuren unter Salzbildung.

***Acetylchinin** $C_{22}H_{26}O_3N_2 = C_{20}H_{23}N_2O_2.C_2H_3O$ (*S. 815*). *B.* Aus Chinin und Phenylacetat (Spl. Bd. II, S. 360) oder p Nitrophenylacetat (Hptw. Bd. II, S. 683) bei 120° bis 130° (Z. & Co., D.R.P. 128116; *C.* **1902** I, 548).

Chininkohlensäure-Methylester $C_{22}H_{26}O_4N_2 = C_{20}H_{23}N_2O_2.CO_2.CH_3$. *B.* Aus Chinin und Chlorameisensäuremethylester in Benzol (Z. & Co., D.R.P. 91370; *Frdl.* **IV**, 1243). — Schmelzp.: 123°.

Chininkohlensäure-Aethylester, Euchinin $C_{23}H_{28}O_4N_2 = C_{20}H_{23}N_2O_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chinin und Chlorameisensäureäthylester (NOORDEN, *C.* **1897** I, 182; Z. & Co., D.R.P. 91370; *Frdl.* **IV**, 1242; D.R.P. 118352; *C.* **1901** I, 652; D.R.P. 123748; *C.* **1901** II, 796). Aus Chinin und Kohlensäureäthylphenylester (Spl. Bd. II, S. 361) (Z. & Co., D.R.P.

128116; *C.* **1902** I, 548). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Wasser. Geschmacklos.

Chininkohlensäure-Phenylester $C_{27}H_{28}O_4N_2 = C_{20}H_{23}N_2O_2.CO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Chinin und Diphenylcarbonat (Spl. Bd. II, S. 361) bei 120° (Z. & Co., D.R.P. 117095; *C.* **1901** I, 236). — Schmelzp.: 129°.

p-Nitrophenylester $C_{27}H_{27}O_6N_3 = NO_2.C_6H_4.O.CO.C_{20}H_{23}O_2N_2$. Weisse, geschmacklose Krystalle aus Aether. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Aether. Schmelzp.: 187° (Z. & Co., D.R.P. 117095; *C.* **1901** I, 236).

p-Acetylaminophenylester $C_{29}H_{31}O_5N_3 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.O.CO.C_{20}H_{23}O_2N_2$. Weisse, geschmacklose Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 184°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Chloroform (Z. & Co., D.R.P. 117095; *C.* **1901** I, 236). — Salicylat $C_{36}H_{37}O_8N_3$. Löslich in Wasser, Aether und Alkohol. Schmelzp.: 174°.

Benzylester $C_{28}H_{30}O_4N_2 = C_6H_5.CH_2.O.CO.C_{20}H_{23}O_2N_2$. *B.* Aus wasserfreiem, salzsaurem Chinin und Chlorameisensäurebenzylester (Spl. Bd. II, S. 638) (Z. & Co., D.R.P. 118352; *C.* **1901** I, 652). — Nadeln. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Thymolester $C_{31}H_{36}O_4N_2 = (C_3H_7)(CH_3)C_6H_3.O.CO.C_{20}H_{23}O_2N_2$. *B.* Aus Chinin und Dithymylcarbonat (Hptw. Bd. II, S. 771) (Z. & Co., D.R.P. 117095; *C.* **1901** I, 236). — Schmelzp.: 186°. — Salicylat $C_{38}H_{42}O_7N_2$. Weisse Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 172°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol.

Brenzkatechinester (vgl. Spl. Bd. II, S. 545) $C_{27}H_{28}O_5N_2 = HO.C_6H_4.O.CO.C_{20}H_{23}O_2N_2$. Weisse, geschmacklose Nadeln. Schmelzp.: 184—185°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform (Z. & Co., D.R.P. 117095; *C.* **1901** I, 236). — $C_{27}H_{28}O_5N_2.H_2SO_4$. Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Wasser.

Chininkohlensäurechlorid $C_{21}H_{23}O_3N_2Cl = C_{20}H_{23}N_2O_2.COCl$. *B.* Aus Chinin und Phosgen (Z. & Co., D.R.P 90848; *Frdl.* **IV**, 1240; D.R.P. 118122; *C.* **1901** I, 600). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 187—188°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Wasser, leicht in Chloroform. Geschmacklos.

Amid $C_{21}H_{25}O_3N_3 = C_{20}H_{23}N_2O_2.CO.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Chinin mit Carbamidsäurephenylester (Spl. Bd. II, S. 361) und Xylol auf 130—140° (Z. & Co., D.R.P. 128116; *C.* **1902** I, 548). — Farblose Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 210°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und in Säuren, unlöslich in Petroleumäther.

Dichininkohlensäureester $C_{41}H_{46}O_5N_4 = CO<{C_{20}H_{23}O_2N_2 \atop C_{20}H_{23}O_2N_2}$. *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Phosgen auf 4 Mol.-Gew. Chinin in Lösung von Pyridin oder Chloroform (Z. & Co., D.R.P. 105666; *C.* **1900** I, 319). — Weisse, krystallinische Krusten. Schmelzpunkt: 186,5°. Unlöslich in Wasser und Benzin, ebenso in Aether, wenn nicht frisch aus Alkalien gefällt; leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Säuren. Reagirt neutral, völlig geschmacklos. Wird durch Einwirkung von Alkalien, noch leichter von Säuren, in Chinin verwandelt. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt stark grünblau. — $C_{41}H_{46}O_5N_4.2HCl$. — $C_{41}H_{46}O_5N_4.2HBr$. — $C_{41}H_{46}O_5N_4.H_2SO_4$. — Neutrales Salicylat $C_{41}H_{46}O_5N_4.2C_7H_6O_3$. — Saures Salicylat $C_{41}H_{46}O_5N_4.4C_7H_6O_3$.

Succinylchinin $C_{44}H_{50}O_6N_4 = C_2H_4(CO_2.C_{20}H_{23}ON_2)_2$. *B.* Aus Chinin und Bernsteinsäurediphenylester (Spl. Bd. II, S. 364) (Z. & Co., D.R.P. 128116; *C.* **1902** I, 548). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

***Benzoylchinin** $C_{27}H_{28}O_3N_2 = C_{20}H_{23}N_2O_2(CO.C_6H_5)$ (*S. 815*). *B.* Aus Chinin und Benzoësäurephenylester (Spl. B. II, S. 717) oder Benzoësäure-o-Kresylester (Z. & Co., D.R.P. 128116; *C.* **1902** I, 548).

S. 815, Z. 28 v. o. statt: „*A. ch.* [7] *127*" *lies*: „*A. ch.* [7] **7**, *127*".

Cinnamoylchinin $C_{29}H_{30}O_3N_2 = C_6H_5.CH:CH.CO_2.C_{20}H_{23}ON_2$. *B.* Aus Chinin und Zimmtsäurephenylester (Spl. Bd. II, S. 850) (Z. & Co., D.R.P. 128116; *C.* **1902** I, 548). — Weisse Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser und Ligroïn. — $C_{29}H_{30}O_3N_2.HCl$. *B.* Aus Chinin und Zimmtsäurechlorid (Hptw. Bd. II, S. 1407) (Kalle & Co., D.R.P. 131595; *C.* **1902** I, 1382). Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 235—236°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Schmeckt nicht bitter und wirkt antipyretisch.

Salicylchinin $C_{27}H_{28}O_4N_2 = C_6H_4(OH).CO_2.C_{20}H_{23}ON_2$. *B.* Aus Chinin oder seinem Chlorhydrat und Salol (Spl. Bd. II, S. 887) (Z. & Co., D.R.P. 128116; *C.* **1902** I, 548; D.R.P. 129452; *C.* **1902** I, 790; D.R.P. 131723; *C.* **1902** I, 1428). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Unlöslich in Wasser und Benzin, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Giebt mit Säuren wohlcharakterisirte Salze.

Anisoylchinin $C_{28}H_{30}O_4N_2 = C_6H_4(O.CH_3).CO_2.C_{20}H_{23}ON_2$. *B.* Aus Chinin und Anissäurephenylester (Spl. Bd. II, S. 906) bei 120—130° (Z. & Co., D.R.P. 131723; *C.* **1902** I,

1428). — Weisse Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 87—88°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

Monojodchinin $C_{20}H_{23}O_2N_2J$. *B.* Als Chlorhydrat aus Chinin und Chlorjod in verdünnter, salzsaurer Lösung (OSTERMAYER, D.R.P. 126796; *C.* **1902** I, 80). — Weisser Niederschlag. Schmelzp.: 80—90° (nach dem Trocknen über H_2SO_4); 110° (nach dem Trocknen bei 50—100°). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Färbt sich an der Luft allmählich gelb. — Die Salze bilden prismatische Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Eisenchlorid giebt keine Färbung. Bichromatlösung erzeugt gelben Niederschlag.

Isonitrosomethylchinin $C_{21}H_{25}O_3N_3$. *B.* Entsteht neben seinem Jodmethylat (s. u.) bei der Einwirkung von CH_3J auf Isonitrosochinicin (S. 630) (v. MILLER, ROHDE, FUSSENEGGER, *B.* **33**, 3236; berichtigt nach Privatmitth. von R.). Durch Einwirkung von Isoamylnitrit und Natriumäthylat auf Methylchinin (v. M., R., F.). — Gelblicher, amorpher Körper. Schmelzp.: 90—100°. — Verbindung mit Salpetersäure. Schmelzp.: 175°.
Jodmethylat $C_{22}H_{28}O_3N_3J$. Schmelzp.: 169—170° (v. M., R., F.).

***Chinindibromid** $C_{20}H_{24}O_2N_2Br_2$ (*S. 816*). *B.* Aus dem Bromhydratperbromid (s. u.) durch verdünnte Schwefligsäure und Fällung mit NH_3 (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **63**, 321). — Warzenförmige Aggregate aus Benzol. Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Aether. Giebt die Thalleiochinin-Reaction (vgl. S. 626). Die Lösungen in Säuren fluoresciren blau. — Bromhydratperbromid $C_{20}H_{24}O_2N_2Br_2.2HBr.Br_2$. *B.* Aus Chinin (in Essigsäure von 96%) durch 2HBr und Brom bei 60°. Krystallisirt bei langsamem Erkalten. Mikroskopische, rhombische Prismen und Pyramiden, orangeroth. Leicht löslich in warmem Eisessig und Alkohol. — $C_{20}H_{24}O_2N_2Br_2.2HBr.HgBr_2$. *B.* Aus dem Bromhydratperbromid (s. o.) beim Verreiben mit Hg. Mikroskopische, prismatische Nadeln (aus verdünntem Alkohol). — $C_{20}H_{24}O_2N_2Br_2.2HNO_3$. Mikroskopische, rhombische Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $4C_{20}H_{24}O_2N_2Br_2.3H_2SO_4.2HJ.J_4$ (Dibromherapathit). *B.* Aus den Componenten in Alkohol. Grüne, irisirende Blättchen.

***Apochinen** $C_{19}H_{19}O_2N = C_9H_5(OH)N.C_{10}H_{12}.OH$ (*S. 817—818*). *Darst.* Aus Chinen (Hptw. Bd. III, S. 817) durch siedende Bromwasserstoffsäure (KÖNIGS, *J. pr.* [2] **61**, 41). — Weisse Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 246—248°. Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak und Salmiak auf 240—250° liefert es Bz-3-Aminoapocinchen (S. 634).

***Merochinen** $C_9H_{15}O_2N = NH{<}{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH(CH:CH_2)}{>}CH.CH_2.CO_2H$ (*S. 818*). Zur Constitution vgl. KÖNIGS, *B.* **30**, 1327. — Geht durch Erhitzen mit Arsensäurelösung in Oxydihydromerochinen über (K., *B.* **30**, 1335). Wird von Zinkstaub in kalter, rauchender Jodwasserstoffsäure zu Cincholoipon (S. 636) reducirt (K., *B.* **35**, 1350).
Der Merochinenäthylester, Kp_{715}: 254—255°, liefert mit C_2H_5J N-Aethylmerochinenester (s. u.) (K., *B.* **30**, 1332).
S. 818, Z. 9 v. o. statt: „das Merochinen" lies: „die Verunreinigungen".
N-Aethylmerochinen $C_{11}H_{19}O_2N = C_2H_5.NC_8H_{13}.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Merochinenäthylester (s. o.) und C_2H_5J (K., *B* **30**, 1336); durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird der Ester verseift. — $C_{11}H_{19}O_2N.HCl$. Schmelzp.: 165°. — $C_{11}H_{19}O_2N.HBr$. Schmelzp.: gegen 215°.
Aethylester $C_{13}H_{23}O_2N = C_2H_5.NC_8H_{13}.CO_2.C_2H_5$. Das Hydrobromid liefert mit Brom in Gegenwart von Chloroform das Salz $C_2H_5.NC_8H_{13}Br_2.CO_2.C_2H_5.HBr$ (Schmelzpunkt: 182°), aus welchem durch 15-stdg. Kochen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure die Verbindung $C_{11}H_{18}O_2NBr.HBr$ (Nadeln, Schmelzp.: 218—220°) hervorgeht (K.). — Bromhydrat $C_{13}H_{23}O_2N.HBr$.
Acetylmerochinen $C_{11}H_{17}O_3N = C_9H_{14}O_2N.C_2H_3O$. *B.* Brommerochinenbromhydrat (Hptw. Bd. III, S. 818) wird mit Zinkstaub behandelt und das entstehende unreine Merochinen mit Essigsäureanhydrid acetylirt (GRIMAUX, *C. r.* **126**, 578). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 112,5°.

***Brommerochinen** $C_9H_{14}O_2NBr$ (*S. 818*). — Pikrat $C_9H_{14}O_2NBr.C_6H_3O_7N_3$. Blättchen. Schmelzp.: 203—204°. Schwer löslich in kaltem, löslich in 80 Thln. siedendem Wasser (GRIMAUX, *C. r.* **126**, 576). — Verbindung mit Bromkalium $C_9H_{14}O_2NBr.KBr$. Fällt, wenn man das Bromhydrat in warmer conc. Kalilauge löst, beim Abkühlen in Blättchen aus.
Nitrosoderivat $C_9H_{13}O_3N_2Br = C_9H_{13}O_2BrN.NO$. *B.* Bei Einwirkung von nascirender salpetriger Säure auf Brommerochinenbromhydrat (Hptw. Bd. III, S. 818) (G., *C. r.* **126**, 577). — Schmelzp.: 87,5—88°.

*Oxymerochinen $C_9H_{15}O_3N + H_2O$ (*S. 818*). *B.* Durch Behandeln von Brommerochinenbromhydrat (Hptw. Bd. III, S. 818) mit Silberoxyd (G., *C. r.* **126**, 578).

Oxydihydromerochinen $C_9H_{17}O_3N = NH<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH[CH(OH).CH_3]}>CH.CH_2.CO_2H$ (?). *B.* Durch Erhitzen von Merochinen (S. 629) mit 80%iger wässeriger Arsensäurelösung auf 180—190° (Königs, *B.* **30**, 1332). — Krystalle aus Wasser, welche 2 Mol. Wasser bei 100° verlieren und wasserfei bei 220° schmelzen.

Allomerochinen *s. S. 640.*

*Chininsäure (*S. 820, Z. 24—26 v. o.*). *Der Artikel ist hier zu streichen; vgl. Hptw. Bd. IV, S. 361.*

2) ***Cupreïn** $C_{19}H_{22}O_2N_2 + 2H_2O$ (*S. 821—823*). Nachweis im Chinin: de Koningh, *C.* **1897** I, 1252.

3) ***Conchinin, Chinidin** $C_{20}H_{24}O_2N_2$ (*S. 823—827*). Geht beim Erhitzen auf 180° in eine beständige colloidale Form über (Madan, *Soc.* **79**, 925). — *β*-Naphtalinthiosulfonat (vgl. Spl. Bd. II, S. 106) $C_{20}H_{24}O_2N_2.C_{10}H_8O_2S_2$. Krystalle aus Alkohol (Tröger, Linde, *Ar.* **239**, 136). — Salze der Mandelsäuren *s. Spl. Bd. II, S. 925.*

S. 825, Z. 14 v. o. statt: „A. ***96****" lies: „A.* ***90****"..*

S. 825, Z. 30 v. o. statt: „C_2H_2J" lies: „C_2H_5J".

Salicylchinidin. *B.* Aus Chinidin oder seinem Chlorhydrat und Salol (Spl. Bd. II, S. 887) (Zimmer & Co., D.R.P. 128116; *C.* **1902** I, 548; D.R.P. 129452; *C.* **1902** I, 790; D.R.P. 131723; *C.* **1902** I, 1428). — Weisses Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. — Salicylat. Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°.

Methyloldesoxyconchinin $C_{21}H_{26}O_2N_2 = C_{20}H_{23}ON_2(CH_2.OH)$. *B.* Durch 27-stdg. Erwärmen von 5 g Desoxyconchinin (Hptw. Bd. III, S. 825) mit 20 ccm conc. Formaldehydlösung im Wasserbade (Königs, *B.* **32**, 3610) — Amorph. Leicht löslich, ausser in Ligroïn. — $C_{21}H_{26}O_2N_2.H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Hellgelbe, krystallinische Flocken, die bei 120—130° wasserfrei werden, sich oberhalb 215° dunkel färben, aber bei 270° noch nicht schmelzen. — Pikrat. Krystallinische Masse (aus Eisessig + Wasser).

4) ***Chinicin, Chinotoxin** $C_{20}H_{24}O_2N_2$ (*S. 827*). *B.* Durch Kochen von Chinin (S. 626) mit Essigsäure (v. Miller, Rohde, Fussenegger, *B.* **33**, 3228). — Alkalische Diazobenzolsulfonsäure-Lösung, sowie nitrothiophenhaltiges Nitrobenzol erzeugen Purpurfärbung. Bei der Einwirkung von CH_3J in Chloroform wird Methylchinin bezw. dessen Jodmethylat (S. 627) gebildet.

Nitrosochinicin $C_{20}H_{23}O_3N_3$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Chinicin, neben Nitrosoisonitrosochinicin (s. u.) (v. Miller, Rohde, Fussenegger, *B.* **33**, 3231). — Nädelchen (aus Aceton + Ligroïn). Schmelzp.: 94°. Giebt die Liebermann'sche Reaction. Löst sich beim Erwärmen in Säuren, ist in Alkali nicht löslich.

Isonitrosochinicin $C_{20}H_{23}O_3N_3$. *B.* Aus Chinicin und Isoamylnitrit in Gegenwart von Natriumäthylat (v. M., R., F., *B* **33**, 3234). — Gelbliche Warzen. Schmelzp.: 168° bis 170°. Giebt mit nitrothiophenhaltigem Nitrobenzol eine Purpurfärbung. — Verbindung mit Salzsäure $C_{20}H_{23}O_3N_3 + HCl$. Tafelförmige Krystalle. Schmelzp.: 244°. Wird durch Natriumacetat nicht zerlegt. Giebt keine Reaction mit nitrothiophenhaltigem Nitrobenzol. — Verbindung mit Essigsäure $C_{20}H_{23}O_3N_3 + C_2H_4O_2$.

Nitrosoisonitrosochinicin $C_{20}H_{22}O_4N_4$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Chinicin neben Nitrosochinicin (s. o.) (v. M., R., F., *B.* **33**, 3231). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 186°. Löslich in Alkali.

6) ***Cinchonin** $C_{19}H_{22}ON_2$ (*S. 828—848*). Constitution: (Königs, vgl. Skraup, *M.* **21**, 879; vgl. auch v. Miller, Rohde, *B.* **33**. 3214). — Reindarstellung: Zur Fortschaffung des Hydrocinchonins (S. 642) krystallisirt man das neutrale Sulfat wiederholt aus 95%igem Alkohol um, verwandelt dann in basisches Sulfat und krystallisirt letzteres aus Wasser (Jungfleisch, Léger, *C. r.* **132**, 828; vgl. Sk., *M.* **22**, 1104). — Monokline Tafeln und Säulen (Täuber, *Z. Kr.* **33**, 78). Schmelzp.: 264,3° (corr.) (J., L.). 1 Thl. löst sich in ca. 23000 Thln. Wasser (Hatcher, *C.* **1902** I, 939).

```
         CH
   CH2   CH2   CH.CH:CH2
OH.C     CH2   CH2
           N
   CH2                     ?
     C     CH
 CH    C     CH
 CH    C     CH
    N     CH
```

Löslichkeit in Xylol 1:70 (SK., ZWERGER, *M.* **21**, 552 Anm.). $[\alpha]_D$: + 229,6° (in absolutem Alkohol, p = 0,1875, t = 17°). $[\alpha]_D$: + 263,4° (in 1%iger wässeriger Lösung, versetzt mit 4 Mol. HCl auf 1 Mol. Cinchonin) (J., L., *C. r.* **132**, 828). Verhalten bei der elektrolytischen Reduction: TAFEL, NAUMANN, *B.* **34**, 3299). Verhalten gegen $KMnO_4$: SK., Z., *M.* **23**, 466. In der Lösung von Cinchonin in starken Halogenwasserstoffsäuren verlaufen zwei Reactionen immer gleichzeitig: die Addition von Halogenwasserstoff, welche — bei Anwendung von HCl — sowohl bei niederer wie bei höherer Temperatur zum Hydrochlorcinchonin (S. 632) führt, und die Umlagerung in α-Isocinchonin (S. 637); letzteres entsteht neben dem Hydrochlorcinchonin bei niederer Temperatur ausschliesslich, bei höherer Temperatur entstehen noch andere chlorfreie Basen. HCl wirkt am langsamsten, HJ am raschesten (SK., *M* **20**, 585; vgl. auch O. HESSE, *A.* **276**, 109; SK., *M.* **18**, 411; v. ARLT, *M.* **20**, 425; WEGSCHEIDER, *M.* **21**, 361; *Ph. Ch.* **34**, 290). Bei der Einwirkung von HBr entsteht auch β-Isocinchonin (S. 638) (LANGER, *M.* **22**, 159). Schwefelsäure erzeugt — bei jeder Concentration und Temperatur — aus Cinchonin zunächst α-Isocinchonin, wobei gleichzeitig eine vom Cinchonin sich ableitende Sulfonsäure (Oxydihydrocinchoninsulfonsäure?) entsteht; diese Veränderung verläuft viel langsamer, als die entsprechende Umwandlung durch Halogenwasserstoffsäuren (SK., MEDANICH, *M.* **21**, 518; SK., *M.* **22**, 171). Cinchonin wird beim Kochen mit 10%iger äthylalkoholischer Kalilauge nicht verändert (SK., *M.* **22**, 283). Beim Erhitzen mit Phenylisocyanat entsteht das Phenylcarbamidsäurederivat des Cinchonins (S. 632) (SK., Z., *M.* **21**, 552).

Cinchoninplatosemiallylalkoholchlorid $C_{19}H_{22}ON_2[HCl_2Pt(C_3H_5.OH)Cl]_2$. Blassgelbes Krystallpulver (BILMAN, *B.* **33**, 2200). — *Cinchoninhydrobromid $C_{19}H_{22}ON_2.2HBr$. Rhombisch-hemiëdrisch (H. TRAUBE, *Z. Kr.* **29**, 602). — Dinitrat $C_{19}H_{22}ON_2(HNO_3)_2$. Wasserfreie Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol und heissem Wasser (SK., *M.* **20**, 615). — *Neutrales Sulfat $Ci_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Löslich in 72,1 Thln. Wasser von 12°, 60 Thln. Wasser von 36,5° und 129 Thln. Wasser von 101° (L., J.; vgl. SK., *M.* **22**, 1104). — l-α-Brompropionat $Ci.2C_3H_5O_2Br$. *B.* Durch allmähliches Zufügen von 20 g Cinchonin zu einer Lösung von 20 g inactiver α-Brompropionsäure (Spl. Bd. I, S. 173) in 500 ccm Wasser von 40—50° und Verdunstenlassen des Filtrats, bis sich den ausfallenden Krystallen Oeltropfen beizumischen beginnen (RAMBERG, *B.* **33**, 3354). Prismen oder Tafeln. — l-Xylonsaures Cinchonin (vgl. Spl. Bd. I, S. 391) $Ci.C_5H_{10}O_6$. Täfelchen aus Wasser. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 180° (unter Zersetzung). $[\alpha]_D^{15}$: + 125° (in Wasser, c = 2,0) (NEUBERG, *B.* **35**, 1474). — *Antimonyltartrate: $(C_{19}H_{22}ON_2)_2(SbO)_2(C_4H_5O_6)_2 + 3H_2O$. Monoklin-hemimorph (H. TRAUBE, *Z. Kr.* **29**, 600). — $(C_{19}H_{22}ON_2)_2(SbO)_2(C_4H_5O_6)_2 + 5H_2O$. Hexagonal (H. T., *C.* **1898 II**, 246). — Neutrales l-Tartrat $(C_{19}H_{22}ON_2)_2C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Wird ebenso, wie das d-Salz, durch heisses Wasser hydrolytisch gespalten (MARCKWALD, CHWOLLES, *B.* **31**, 786). — Glykuronsaures Cinchonin (vgl. Spl. Bd. I, S. 427) $Ci.C_6H_{10}O_7$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 204°. Schwer löslich oder unlöslich, ausser in Alkohol. $[\alpha]_D$: + 138,6° (c = 2,02) (N., *B.* **33**, 3320). — d-Zuckersaures Cinchonin (vgl. Spl. Bd. I, S. 436) $Ci_2.C_6H_{10}O_8$. Nädelchen oder kugelige Knollen (aus wenig Wasser). Bräunt sich von 190° an. Löslich in Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform und Aether. $[\alpha]_D$: + 152° (N., *B.* **34**, 3966 Anm.). — Norisozuckersaures Cinchonin (vgl. Spl. Bd. I, S. 436) $Ci_2.C_6H_{10}O_8$. Prismen mit $2H_2O$ aus Wasser. Schmelzp.: 208°. Löslich in heissem Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, sonst unlöslich. $[\alpha]_D$: + 175° (N., WOLFF, *B.* **34**, 3845). — Benzolthiosulfonat (vgl. Hptw. Bd. II, S. 161) $Ci.C_6H_6O_2S_2$. Krystallinische Masse aus Alkohol (TRÖGER, LINDE, *Ar.* **239**, 133). — p-Toluolthiosulfonat (vgl. Spl. Bd. II, S. 84) $Ci.C_7H_8O_2S_2$. Nadeln (aus wässerigem Alkohol) (T., L.). — α-Naphtalinthiosulfonat (vgl. Spl. Bd. II, S. 106) $Ci.C_{10}H_8O_2S_2$. Harte Masse (T., L.). — β-Naphtalinthiosulfonat (vgl. Spl. Bd. II, S. 106) $Ci.C_{10}H_8O_2S_2$. Nadeln (aus wässerigem Alkohol) (T., L.). — Cinchoninsalz des 3,5-Dinitrosalicylnitrils (vgl. Spl. Bd. II, S. 896) $C_7H_3O_5N_3.C_{19}H_{22}ON_2$ (BLANKSMA, *R.* **20**, 418). — Salze der Mandelsäuren *s. Spl. Bd. II, S. 923 u. 925.*

Cinchonindibromid $C_{19}H_{22}ON_2Br_2$. (*Wahrscheinlich identisch mit dem *Dibromid von Comstock, Königs, S. 831, Z. 19 v. o.*). *B.* Aus dem Bromhydrat-Perbromid (s. u.) durch SO_2 (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **63**, 346). — Farblose mikroskopische Nadeln oder zugespitzte rhombische Platten aus Alkohol. Die Lösung in Sauerstoffsäuren fluorescirt schwach. Giebt mit alkoholischem Kali ein in Nadeln krystallisirendes Alkaloïd [Dehydrocinchonin? (Hptw. Bd. III, S. 839)]. — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2.2HBr$. Mikroskopische rhombische Tafeln. — Bromhydrat-Perbromid $C_{19}H_{22}ON_2Br_2.2HBr.Br_2$. *B.* Aus Cinchonin durch HBr und Brom in Eisessig bei längerem Stehen. Gelbrothe harte Masse (rhombische Krystalle) und gelbes Pulver (mikroskopische prismatische Nadeln). Spaltet an der Luft Brom ab. Liefert

mit Wasser Bromwasserstoff. — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2.2HBr.HgBr_2$. Aus dem Bromhydrat-Perbromid (S. 631) durch Hg und Wasser. Mikroskopische Nadeln.

* **Hydrochlorcinchonin** $C_{19}H_{23}ON_2Cl$ (*S. 831—832*). Ist als einheitliche Verbindung anzusehen (Skraup, *M.* **22**, 258). *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen auf 140—150° von Allocinchonin (S. 639), α- oder β-Isocinchonin (S. 637, 638) mit bei 0° gesättigter Salzsäure (O. Hesse, *A.* **276**, 301; vgl. Sk., *M.* **20**, 581). — Bei der Spaltung von Hydrochlorcinchonin mit alkoholischem Kali erhält man ein Gemisch von Allocinchonin, α-Isocinchonin und anderen Basen (vgl. auch Sk., Langer, *M.* **22**, 158, 169), bei der Spaltung mit $AgNO_3$ fast nur Allocinchonin und geringere Mengen α-Isocinchonin (v. Arlt, *M.* **20**, 442); quantitativer Verlauf dieser Reactionen: Sk., *M.* **22**, 269.

* **Hydrobromcinchonin** $C_{19}H_{23}ON_2Br$ (*S. 832*). *B.* Aus β-Isocinchonin (S. 638) durch Stehenlassen mit starker Bromwasserstoffsäure (Sk., *M.* **21**, 519). — Schmelzp.: 185° (v. Cordier, *M.* **19**, 462). Löslich in 250—270 Thln. kaltem, absolutem Alkohol. Giebt bei der Spaltung mit alkoholischer Kalilauge oder Silbernitratlösung Allocinchonin (S. 639), α-Isocinchonin (S. 637), δ-Cinchonin (S. 640) und ε-Cinchonin (S. 641) (v. C., *M.* **19**, 462 ff.; Langer, *M.* **22**, 153); quantitativer Verlauf dieser Spaltung: Skraup, *M.* **22**, 274. Spaltung durch Erhitzen mit Wasser: v. C., *M.* **19**, 475. — *$C_{19}H_{23}ON_2Br.2HBr$. Löslich in ca. 60 Thln. kaltem Wasser (Sk.).

* **Trihydrojodcinchonin** $C_{19}H_{23}ON_2J.2HJ$ (*S. 832, Z. 20 v. o.*). *B.* Beim Erhitzen von α- oder β-Isocinchonin (S. 637, 638) mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade (Sk., Zwerger, *M.* **21**, 538). — Löslich in ca. 50 Thln. kaltem und 11 Thln. warmem Alkohol von 50%.

* **Hydrojodcinchonin** $C_{19}H_{23}ON_2J$ (*S. 832, Z. 26 v. o.*). Schmelzp.: 162—163°. Löslich in 57 Thln. absolutem Alkohol. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge entsteht α-Isocinchonin (S. 637) und Allocinchonin (S. 639) (Sk., Z., *M.* **21**, 540). Bei der Zersetzung mit $AgNO_3$ in Weingeist entsteht Allocinchonin und wahrscheinlich δ-Cinchonin (S. 640) (Sk., Langer, *M.* **22**, 158, 167). Quantitativer Verlauf dieser Reactionen: Sk., *M.* **22**, 278. Hydrojodcinchonin liefert beim Kochen mit wässeriger Phosphorsäure eine Base vom Schmelzp.: 213—214°, die wahrscheinlich mit Allocinchonin identisch ist (Königs, Höppner, *B.* **31**, 2359).

***Alkylderivate des Cinchonins** (*S. 832—834*). Zur physiologischen Wirkung vgl.: Rosenstein, *C. r.* **130**, 752.

* **Methylcinchonin** $C_{20}H_{24}ON_2$ (*S. 832, Z. 25 v. u.*). (*Identisch mit Methylcinchotoxin, Hptw. Bd. III, S. 846 und Spl. Bd. III, S. 637*). Monoklin (Zirngiebl, *B.* **33**, 3221).

S. 833, Z. 2 v. u. statt: „$(C_2H_2Br)_2$“ lies: „$(C_2H_5Br)_2$“.

S. 833, Z. 1 v. u. hinter $2H_2O$ schalte ein: „(Identisch mit der S. 835, Z. 1 v. u. erwähnten Verbindung)“.

S. 834, Z. 28 v. o. statt: „170°“ lies: „176°“.

Phenylcarbamidsäurederivat des Cinchonins $C_{26}H_{27}O_2N_3 = C_6H_5.NH.CO.O.C_{19}H_{21}N_2$. *B.* Man erhitzt 3 g Cinchonin und 5 g Phenylisocyanat in 60 ccm Benzol 7 Stunden im Wasserbade (Skraup, Zwerger, *M.* **21**, 552). — Grosse Tafeln. Schmelzp.: 198° Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol.

*S. 835, Z. 10 v. o. statt: „M. **15**“ lies: „M. **16**“.*

***Cinchoninsulfonsäure** (*S. 835, Z. 26 v. u.*). Liefert bei der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure (D: 1,52) auf dem Wasserbade neben β-Isocinchonin (S. 638) eine Base von der Zusammensetzung $C_{19}H_{24}O_2N_2$ (s. u.), in der wahrscheinlich ein Oxyhydrocinchonin oder Oxycinchotin vorliegt (Widmar, *M.* **22**, 977).

Die Zusammensetzung der Cinchoninsulfonsäure ist noch unsicher (Skraup, Swoboda, *M.* **22**, 171, 173, 189). Sie ist allem Anschein nach keine eigentliche Sulfonsäure, sondern durch additionelle Aufnahme von Schwefelsäure aus Cinchonin entstanden (W.).

S. 835, Z. 25 v. u. hinter: „Schützenberger“ schalte ein: „A. ***108***, 353“.

Verbindung $C_{19}H_{24}O_2N_2$ (wahrscheinlich ein Oxyhydrocinchonin oder Oxycinchotin). *B.* Durch Verseifung der rohen sog. Cinchoninsulfonsäure (s. o.) mit verdünnter Schwefelsäure (D: 1,52) auf dem Wasserbade (W., *M.* **22**, 977). — Weisse Prismen (aus 50%igem Alkohol). Schmelzp.: 268° (uncorr.). Sehr wenig löslich in heissem Alkohol, löslich in 232—238 Thln. 50%igem Alkohol von 20°. $[\alpha]_D^{15}$: + 200,79° (in einer Alkohol-Chloroform-Mischung 1 : 2; c = 1). — $C_{19}H_{24}O_2N_2.HCl + 2H_2O$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 227—229°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $(C_{19}H_{24}O_2N_2)_2.PtCl_6H_2$. Mikroskopische, rothgelbe, rhombische (Ippen, *M.* **22**, 981) Tafeln. — $(C_{19}H_{24}O_2N_2)_2.H_2SO_4 + 8H_2O$. Weisse Prismen. Schmelzp.: 233—234°. Löslich in 70 Thln. kaltem Wasser.

S. 835, Z. 1 v. u. hinter Cinchoninadditionsproduct schalte ein: „(identisch mit der S. 833, Z. 2—1 v. u. erwähnten Verbindung)“.

***Cinchoninchlorid** $C_{19}H_{21}N_2Cl$ (*S. 836*). *Darst.* {....(...., Königs, *B.* **25**, 1545}; Skraup, Zwerger, *M.* **21**, 542). — Die lufttrockene Substanz enthält 2 Mol. Krystallwasser, krystallisirt mit diesen auch aus Alkohol oder Benzol + Ligroïn und schmilzt bei 82°. Im Exsiccator wird sie wasserfrei und schmilzt dann bei 72°. $[\alpha]_D^{20}$: +48,77° in Alkohol (p = 7,3865). Durch mehrtägiges Stehen mit 18—20 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure und nachheriges Fällen mit NH_3 entsteht ein Jodwasserstoff-Additionsproduct (weisse amorphe Masse), welches beim Aufbewahren und beim Kochen mit wässeriger Phosphorsäure Formaldehyd abspaltet (K., Höppner, *B.* **31**, 2358). — $C_{19}H_{21}N_2Cl.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 213—214°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

S. 837, Z. 11 v. o. statt: „2 Thln. CH_3J und 0,5 Thln. Holzgeist" lies: „0,5 Thln. CH_3J und 2 Thln. Holzgeist".

Sulfocinchen $C_{19}H_{20}O_3N_2S$. *B.* Man erwärmt 5 g Cinchen (Hptw. Bd. III, S. 836) mit 25 ccm reiner Schwefelsäure 4—5 Stunden im Wasserbade, giesst in Eiswasser und übersättigt mit Soda (Königs, Höppner, *B.* **31**, 2362). — Farblose Nadeln. Prismen aus Alkohol. Färbt sich bei 200° zinnoberroth. Zersetzt sich bei 280°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, heissem Benzol und Alkohol, sehr wenig in Aether. Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Säuren. Lagert sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Cinchensulfonsäure (s. u.) um.

Cinchensulfonsäure $C_{19}H_{20}O_3N_2S$. *B.* Man erwärmt Sulfocinchen (s. o.) einige Stunden mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade (K., H., *B.* **31**, 2363). — Gelbes Krystallmehl. Löst sich in Wasser mit gelber Farbe. Die Lösung wird auf Zusatz von Alkali oder von Mineralsäuren farblos. Giebt mit Cadmiumchlorid einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Hydrobromcinchen *s. Hptw. Bd. III, S. 817.*

***Dihydrocinchen** $C_{19}H_{22}N_2$ (*S. 837*). a) *ω-Dihydrocinchen (*S. 837*). Krystalle (aus verdünntem Methylalkohol) (Königs, *J. pr.* [2] **61**, 44). Siedende Bromwasserstoffsäure spaltet kein Ammoniak ab. — $C_{19}H_{22}N_2.H_2PtCl_6$. Gelbrothe, mikroskopische Täfelchen. Schmelzp.: 265°. — Pikrat. Schmelzp.: 197°.

b) *ms-Dihydrocinchen, Desoxycinchonin (*S. 837*). Rechtsdrehend in alkoholischer Lösung.

Desoxycinchoninjodmethylat $C_{19}H_{22}N_2.CH_3J$. *B.* Entsteht aus der Base (s. o.) mit CH_3J in methylalkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (K., Höppner, *B.* **31**, 2357). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 176°. Giebt bei der Einwirkung von Natronlauge Methyldesoxycinchonidin $C_{20}H_{24}N_2$ (S. 642).

Methyloldesoxycinchonin $C_{20}H_{24}ON_2 = C_{19}H_{21}N(CH_2.OH)$. *B.* Durch Erhitzen von Desoxycinchonin (s. o.) mit conc. Formaldehydlösung im Wasserbade (K., *B.* **32**, 3611). — Amorph. Schwer löslich in Ligroïn und Wasser. — $C_{20}H_{24}ON_2.H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Krystallinische Masse aus Salzsäure, die sich oberhalb 215° dunkel färbt und bei 268° fast schwarz geworden ist, ohne zu schmelzen.

***Apocinchen, 1,2(?)-Diäthyl-4-γ-Chinolyl-Phenol(3)** $C_{19}H_{19}ON$ = (*S. 837—838*). *B.* Aus Bz 3-Aminoapocinchen (S. 634) durch Entamidirung (vom Chinin ausgehender Weg) (Königs, *J. pr.* [2] **61**, 43). — *Darst.* Aus Cinchen (Hptw. Bd. III, S. 836) bei 40-stdg. Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49). Ausbeute: 40% (K., *J. pr.* [2] **61**, 15). — Durch Reduction mit $SnCl_2$ + HCl entsteht Tetrahydroapocinchen (S. 634).

[Strukturformel: Benzolring mit C_2H_5, C_2H_5, OH, H, H und γ-Chinolyl (N)]

***Aethyläther** $C_{21}H_{23}ON = C_{19}H_{18}NO.C_2H_5$ (*S. 838*). Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure neben Aethylapocinchensäur (Hptw. Bd. III, S. 839) in geringer Menge eine Substanz vom Schmelzp.: 101—102°, welche viel γ-Chinolinaldehyd $C_9H_6N.CHO$ zu enthalten scheint. In schwefelsaurer Lösung entstehen durch Braunstein oder Bleisuperoxyd Ketoapocinchenäthyläther (S. 634), Aethylapocinchensäure und das Lacton der Aethylätherapocinchenoxysäure (S. 634) (K., *J. pr.* [2] **61**, 23).

Nitroapocinchen, 1,2(?)-Diäthyl-4-γ-Chinolyl-6(?)-Nitro-Phenol(3) $C_{19}H_{18}O_3N_2$. *B.* Aus Apocinchen (s. o.) durch Natriumnitrit in kaltem Eisessig bei längerem Stehen (Königs, *J. pr.* [2] **61**, 17). — Farblose Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: ca. 228° (unter Zersetzung). Giebt nicht die Liebermann'sche Reaction. — $(C_{19}H_{18}O_3N_2)_2.H_2PtCl_6$. Orangegelbes Krystallpulver. Dissociirt leicht durch Wasser. — $Na.C_{19}H_{17}O_3N_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Orangerothe Krystalle. Schwer löslich in Alkalien, leicht in Alkohol. — Silbersalz. Amorpher Niederschlag, der mit C_2H_5J einen Aethyläther (gelbe Täfelchen, Schmelzp.: 124°) liefert.

Isomeres Nitroapocinchen $C_{19}H_{18}O_3N_2$. *B.* Aus Apocinchen (S. 633) durch Salpetersäure (D: 1,38) in kaltem Eisessig (K., *J. pr.* [2] **61**, 20). — Krystallisirt schlecht. Schmilzt unscharf unterhalb 100° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, in Aether vorübergehend löslich. Die Salze krystallisiren gut. — $C_{19}H_{18}O_3N_2$. HCl + $3H_2O$ (bei 100°: $1H_2O$). Farblose Blättchen (aus verdünnter Salzsäure).

Aminoapocinchen, 1, 2(?)-Diäthyl-4-γ-Chinolyl-6(?)-Amino-Phenol(3) $C_{19}H_{20}ON_2 = C_{19}H_{18}(NH_2)ON$. *B.* Aus Nitroapocinchen (S. 633) vom Schmelzp.: ca. 228° durch Zinnchlorür und Salzsäure (K., *J. pr.* [2] **61**, 19). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 220°. Liefert mit schwachen oder verdünnten Säuren rothe, mit conc. überschüssigen Säuren gelbe Salze. Wird in schwefelsaurer Lösung durch CrO_3 zu Cinchoninsäure oxydirt. Durch PbO_2 entsteht eine rothe Verbindung, die sich wie ein Chinon verhält und durch SO_2 reducirt wird.

Bz-3-Aminoapocinchen, 1,2(?)-Diäthyl-4-Amino-chinolyl-Phenol(3) $C_{19}H_{20}ON_2$ = [Formel: $C_6H_2(C_2H_5)_2.OH$ am Chinolinkern; H_2N am Benzolring; N]
B. Aus Apochinen (S. 629) durch Chlorzinkammoniak und Salmiak bei 240—250° (K., *J. pr.* [2] **61**, 42). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 229—230°. Durch Diazotiren und Kochen mit Alkohol + Kupferpulver entsteht Apocinchen (S. 633). — Chlorhydrat. Goldgelbe Kryställchen (aus verdünnter Salzsäure).

Bz-3-Aminoapocinchenäthyläther $C_{21}H_{24}ON_2 = NC_9H_5(NH_2).C_{10}H_{12}.O.C_2H_5$. *B.* Durch siedendes alkoholisches Kali und C_2H_5J (K., *J. pr.* [2] **61**, 43). — Wenig gefärbte Kryställchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 148—150°. In organischen Mitteln ausser Ligroïn leicht löslich. Säuren lösen mit gelber Farbe. Natronlauge löst nicht.

Ketoapocinchenäthyläther $C_{21}H_{21}O_2N = NC_9H_6.C_6H_2(O.C_2H_5)(CO.CH_3).C_2H_5$. *B.* Aus Apocinchenäthyläther (S. 633) mit Braunstein und Schwefelsäure, neben anderen Verbindungen (Königs, *J. pr.* [2] **61**, 25). — Farblose Wärzchen (aus Aether-Ligroïn). Schmelzp.: 104—106°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Durch Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) erhält man beim Kochen Homoapocinchen (S. 635) und Essigsäure. Das Sulfat scheidet sich aus verdünnter Schwefelsäure gelatinös aus.

Oxim $C_{21}H_{22}O_2N_2 = NC_9H_6.C_6H_2(O.C_2H_5)(C_2H_5).C(:NOH).CH_3$. *B.* Durch salzsaures Hydroxylamin in siedendem Alkohol (K., *J. pr.* [2] **61**, 26). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 181—184°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Tetrahydroapocinchen $C_{19}H_{23}ON$. *B.* Aus Apocinchen (S. 633) durch Zinn und Salzsäure (D: 1,19) (Königs, *J. pr.* [2] **61**, 21). — Hellgelbes Harz.

Diacetyltetrahydroapocinchen $C_{23}H_{27}O_3N = C_{19}H_{21}N(C_2H_3O)(O.C_2H_3O)$. *B.* Aus Tetrahydroapocinchen durch siedendes Acetanhydrid (s. o.) (K., *J. pr.* [2] **61**, 21). — Farblose Nädelchen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 133—135°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Wird durch Säuren und Alkalien leicht verseift unter Bildung einer Base vom Schmelzp.: 45—50°.

Apocinchenoxysäurelacton $C_{18}H_{13}O_3N = NC_9H_6.C_6H_2(OH)\langle\begin{matrix}CO\\ \end{matrix}\rangle O$ (CO — O — CH.CH$_3$). *B.* Aus dem Lacton der Aethylätherapocinchenoxysäure (s. u.) durch siedende Bromwasserstoffsäure (Königs, *J. pr.* [2] **61**, 28). — Farblose Nädelchen aus Alkohol. Sintert bei 260°. Schmelzp.: 274°. Schwer löslich in Aether, löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol und in Alkalien. Wird bei längerem Stehen durch Alkali gespalten unter Bildung der Salze der zugehörigen Oxysäure. Rauchende Jodwasserstoffsäure liefert bei 100° Homoapocinchen (S. 635).

Lacton der Aethylätherapocinchenoxysäure $C_{20}H_{17}O_3N$ = $NC_9H_6.C_6H_2(O.C_2H_5)\langle\begin{matrix}CO\\CH.CH_3\end{matrix}\rangle O$. *B.* Aus Apocinchenäthyläther (S. 633) und Aethylapocinchensäure (Hptw. Bd. III, S. 839) durch Braunstein und Schwefelsäure (K., *J. pr.* [2] **61**, 27. — Farblose Kryställchen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 212—213°. Schwer löslich in Wasser, Aether und Ligroïn, ziemlich in heissem Alkohol. In Soda und Natronlauge unlöslich, wird es durch siedende alkoholische Alkalien aufgespalten zu den leicht löslichen Salzen der zugehörigen Oxysäure. Durch siedende Bromwasserstoffsäure entsteht das Lacton der Apocinchenoxysäure (s. o.). Gegen Oxydationsmittel sehr beständig. Durch Bromnatronlauge entsteht Chinolylphenetoldicarbonsäure. — Giebt mit HCl, HBr, H_2SO_4 gut krystallisirende Salze.

***Homoapocinchen** $C_{17}H_{15}ON + xH_2O = NC_9H_6.C_6H_3(OH).C_2H_5 + xH_2O$ (*S. 839*). *B.* Aus Ketoapocinchenäthyläther (S. 634) durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure (Königs, *J. pr.* [2] **61**, 26). — *Darst.* Aus dem Lacton der Aethylätherapocinchenoxysäure (S. 634) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor bei 100° (K., *J. pr.* [2] **61**, 33). — Der Aethyläther giebt bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure Ketohomoapocinchenäthyläther (s. u.) und Homoapocinchenäthyläthersäure (Spl. zu Bd. IV, S. 448).

Ketohomoapocinchenäthyläther $C_{19}H_{17}O_2N = NC_9H_6.C_6H_3(O.C_2H_5).CO.CH_3$. *B.* Aus Homoapocinchenäthyläther (s. o.) mit Braunstein und Schwefelsäure (Königs, *J. pr.* [2] **61**, 35). — Farblose Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 107—109°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn, sehr wenig in Wasser. Liefert in Methylalkohol mit Jod oder besser mit Bromnatronlauge Homoapocinchenäthyläthersäure (Spl. zu Bd. IV, S. 448). — $(C_{19}H_{17}O_2N)_2H_2PtCl_6$. Röthlichgelbe Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 248°.

Phenylhydrazon $C_{25}H_{23}ON_3 = NC_9H_6.C_6H_3(O.C_2H_5).C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$. Schwach gelbliche Krystalle (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 220°. Schwer löslich (K., *J. pr.* [2] **61**, 35).

S. 840, Z. 25 v. o. statt: „C_2H_2Br" lies: „C_2H_5Br".
S. 840, Z. 19 v. u. statt: „$C_{20}H_{22}N_2O_2$" lies: „$C_{19}H_{22}N_2O_2$".

S. 840, Z. 1 v. u. Die Structurformel sollte lauten:

```
            CH3
           /
        C/———CH.CO2H
  CH2/  |      |
  CH2   C(OH)CH2
    \   |\  /
     \  | \/
      \ | /\
        N    CH2.C9H6N
```

***Rechtsdrehende Cincholoiponsäure** $C_8H_{13}O_4N =$ (*S. 842—843*). Zur Constitution vgl.: Königs, *B.* **30**, 1326; Skraup, *M.* **21**, 880; **23**, 269. Wird durch Erhitzen mit Kali in eine linksdrehende isomere Säure (s. u.) verwandelt (K., *B.* **30**, 1332).

```
        CH.CH2.CO2H
  H2C/      \CH.CO2H
  H2C\      /CH2
         NH
```

S. 842, Z. 3 v. u. statt: „Methylpyridincarbonsäuren" lies: „Methylpiperidincarbonsäuren".

Linksdrehende Cincholoiponsäure $C_8H_{13}O_4N$. *B.* Aus der rechtsdrehenden Säure (s. o.) durch 5—6 stdg. Erhitzen mit Kali (K., *B.* **30**, 1332). — Scheint mit Krystallwasser aus Wasser zu krystallisiren, krystallisirt aus Alkohol wasserfrei und schmilzt bei ca. 246° unter Zersetzung. Liefert ein Nitrosamin (Krystalle aus Wasser, welche bei 173—175° unter Zersetzung schmelzen).

Umwandlungsproducte der rechtsdrehenden Cincholoiponsäure.

***Nitrosocincholoiponsäure** $C_8H_{12}O_5N_2$ (*S. 843*). Schmelzp.: 167—168° (unter Zersetzung) (Königs, *B.* **30**, 1330).

***Jodmethylat des Methylcincholoiponsäurediäthylesters** $C_{14}H_{26}O_4NJ =$ (*S. 843, Z. 22 v. u.*). *Darst.*: Skraup, *M.* **21**, 889. — Wird durch conc. Kalilauge in sogenannten Dimethylcincholoiponsäureester (s. u.), durch verdünnte Kalilauge in sogenannte Dimethylcincholoiponsäure (s. u.), durch schmelzendes Kali in 2-Methyl-3-Aethylsäure-Pentandisäure und Dimethylamin (Spl. Bd. I, S. 598) verwandelt.

```
      H.CH2.CO2.C2H5
  H2/     \H.CO2.C2H5
  H2\     /H2
       N.J
    CH3  CH3
```

„Dimethylcincholoiponsäure", Dimethylaminocyclopentancarbonessigsäure $C_{10}H_{17}O_4N =$

```
     H.CH2.CO2H                 H.CH2.CO2H
  H2/     \H.CO2H            H2/     \H.CO2H
   |       |         oder     |       |
  H ------ H2                H2 ------ H
  (CH3)2N                              N(CH3)2
```

B. Aus dem Jodmethylat des Methylcincholoiponsäureesters (s. o.) durch verdünnte Kalilauge (Sk., *M.* **21**, 893). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 286° bis 287°. Beständig gegen Oxydationsmittel. Enthält der Alkylbestimmung zufolge $2CH_3$ an Stickstoff gebunden. — $C_{10}H_{17}O_4N.HAuCl_4$. Schmelzp.: 201—202°. — $C_{10}H_{17}O_4N.HBr$. Schmelzp.: 271°.

Diäthylester $C_{14}H_{25}O_4N = C_{10}H_{15}NO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Jodmethylat des Methylcincholoiponsäureesters (s. o.) durch conc. alkoholische Kalilauge (Sk., *M.* **21**, 890). — Kp_{16}: 167—168°. Unbeständig gegen $KMnO_4$. — $[C_{14}H_{25}O_4N]_2H_2PtCl_6$. Schmelzpunkt: 211—212°.

Jodmethylat des Diäthylesters $C_{15}H_{28}O_4NJ$. *B.* Durch Einwirkung von CH_3J auf Dimethylcincholoiponsäureester (S. 635) (Sk., *M.* **21**, 897). — Doppelsalze des Chlormethylats: $(C_{15}H_{28}O_4N)_2PtCl_6$. Schmelzp.: 220—222°. — $C_{15}H_{28}O_4N.AuCl_4$. Schmelzpunkt: 196°.

N-Aethylcincholoiponsäure $C_{10}H_{17}O_4N = C_2H_5.N<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH(CO_2H)}>CH.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Behandlung des Cincholoiponsäurediäthylesters (Hptw. Bd. III, S. 843) mit C_2H_5J und darauffolgendes Verseifen (Königs, *B.* **30**, 1332). — Schmelzp.: 214—215° (unter Zersetzung). Rechtsdrehend. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid zwei linksdrehende isomere Anhydro-N-Aethylcincholoiponsäuren (s. u.).

Linksdrehende N-Aethylcincholoiponsäure $C_{10}H_{17}O_4N$. *B.* Aus α-Anhydro-N-Aethylcincholoiponsäure (s. u.) durch Kochen mit Aetzbaryt und darauffolgende Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure (K., *B.* **30**, 1332). — Schmelzp.: 228°. Linksdrehend. Wird durch Essigsäureanhydrid in die Anhydroverbindung zurückverwandelt. — $Ba(C_{10}H_{16}O_4N)_2$.

α-Anhydro-N-Aethylcincholoiponsäure $C_{10}H_{15}O_3N$. *B.* Aus N-Aethylcincholoiponsäure (s. o.) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder durch Erhitzen mit Glycerin im Wasserstoffstrome (K., *B.* **30**, 1332). — Schmelzp.: 194°. Linksdrehend. Reagirt sauer. Wird durch Behandlung mit Aetzbaryt in das Baryumsalz der linksdrehenden N-Aethylcincholoiponsäure (s. o.) verwandelt. — $Ag.C_{10}H_{14}O_3N$.

β-Anhydro-N-Cincholoiponsäure $C_{10}H_{15}O_3N$. *B.* Aus N-Aethylcincholoiponsäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, neben der α-Säure (s. o.) (K., *B.* **30**, 1332). — Schmelzp.: 105°. Linksdrehend. Sauer reagirend. — $Ag.C_{10}H_{14}O_3N$.

***Loiponsäure** $C_7H_{11}O_4N$ = (Ring: CH.CO₂H, CH.CO₂H, CH₂, NH, H₂C, H₂C: $CH.CO_2H$ / H_2C — $CH.CO_2H$ / H_2C — CH_2 / NH)
(*S. 843—844*) (eine Hexahydrocinchomeronsäure). Ist in salzsaurer Lösung rechtsdrehend. Wird durch Erhitzen mit Kali auf 190—200° in dieselbe Säure umgelagert, welche auch aus Hexahydrocinchomeronsäure bei demselben Verfahren entsteht (vgl. unten). — Nitrosamin: Nädelchen aus Wasser; Schmelzp.: 167—168° (Königs, *B.* **30**, 1326).

Umgelagerte Loiponsäure *s. Hexahydrocinchomeronsäure, Spl. zu Bd. IV, S. 47.*
S. 844, Z. 9 v. o. statt: „$C_7H_{10}(C_7H_3O)NO_4$" lies: „$C_7H_{10}(C_2H_3O)NO_4$".

***Cincholoipon** $C_9H_{17}O_2N$ = ($CH.CH_2.CO_2H$ / H_2C — $CH.CH_2.CH_3$ / H_2C — CH_2 / NH) ?
(*S. 844*). *B.* Durch Reduction des Merochinens (S. 629) mit Zinkstaub in kalter rauchender Jodwasserstoffsäure (Königs, *B.* **35**, 1350). Scheint auch bei der Oxydation des γ-Methylolmethyl-β-Aethylpiperidins mit $KMnO_4$ oder CrO_3 zu entstehen (K., *B.* **35**, 1357).

***Apocinchonin** $C_{19}H_{22}ON_2$ (*S. 844—845*) *ist identisch mit Allocinchonin* (s. Hptw. Bd. III, S. 847 und Spl. Bd. III, S. 639) *und hier zu streichen.* (Vgl. Skraup, *M.* **20**, 575.)

***Acetylderivat** $C_{21}H_{24}O_2N_2 = C_{19}H_{21}ON_2.CO.CH_3$ (*S. 845*). *B.* Durch Erwärmen von Allocinchonin (S. 639) mit Essigsäureanhydrid (v. Pecsics, *M.* **23**, 444). — Weisse Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92—94°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

***Diapocinchonin** (*S. 845*). Ist ein Gemenge verschiedener Basen, unter denen sich α- und β-Isocinchonin (S. 637, 638) befinden (Skraup, *M.* **20**, 580). *Daher sind die Artikel des Hptw. über Diapocinchonin und über das Acetylderivat zu streichen.*

***Cinchonicin** $C_{19}H_{22}ON_2$ (*S. 845*). *Ist als identisch erkannt mit* **Cinchotoxin** (*Hptw. Bd. III, S. 846*) (v. Miller, Rohde, *B.* **33**, 3214). Constitution:

CH_2———$C(CH_3)$———$CH.CH:CH_2$
| $NC_9H_6.CH_2.CO$ |
CH_2———NH———CH_2

? (v. M., R.). — Reindarstellung: Roques, *A. ch.* [7] 10, 242. — Krystallographische Beschreibung: Zirngiebl, *B.* **33**, 3221. Schmelzp.: 49—50°. Löst sich in 564 Thln. Wasser von 18°. $[\alpha]_D^{14}$ in 1%iger alkoholischer Lösung: +57,60° bis +57,90° (Roques, *A. ch.* [7] **10**, 234). Bei der Einwirkung von Natriumäthylat und 1 Mol.-Gew. Isoamylnitrit entsteht Isonitrosocinchotoxin (S. 637), überschüssiges Isoamylnitrit erzeugt Nitrosoisonitrosocinchotoxin (S. 637) (v. M., Rohde, *B.* **33**, 3214). Nitrothiophenhaltiges Nitrobenzol giebt eine Purpurfärbung. — Die Salze (Roques, *A. ch.* [7] **10**, 261) sind leicht löslich in Wasser. Basische Salze reagiren gegen Lackmus neutral; Salze mit 2 Mol. Säure reagiren sauer. — $^*C_{19}H_{22}ON_2.2HCl.ZnCl_2 + 2H_2O$. Rhombische Krystalle

(WYROUBOW). — *$C_{19}H_{22}ON_2.2HCl.CdCl_2 + 2H_2O$. Farblose Prismen. Löslich in Wasser. — $C_{19}H_{22}ON_2.HNO_3$. Monokline Prismen (W.). Schmelzp.: 160°. $[\alpha]_D^{19}$: + 29,58° in 1%iger wässeriger Lösung. — $C_{19}H_{22}ON_2.HNO_3 + H_2O$. Nadeln. — Succinat $C_{19}H_{22}ON_2.C_4H_6O_4 + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — *Neutrales Tartrat $C_{19}H_{22}ON_2.C_4H_6O_6 + H_2O$. $[\alpha]_D$: + 36,61° in 1%iger wässeriger Lösung (auf wasserfreies Salz bezogen).

*Chlormethylat $C_{19}H_{22}ON_2.CH_3Cl$ (*S. 845*) ({.... ROQUES}, *A. ch.* [7] **10**, 279).

***Cinchotoxin** $C_{19}H_{22}ON_2$ (*S. 846*). *Ist als identisch erkannt mit* **Cinchonicin** (S. 636) (v. MILLER, ROHDE, *B.* **33**, 3214). *Ergänzungen siehe dort.*

Isonitrosocinchotoxin $C_{19}H_{21}O_2N_3$ =

```
CH2 ————————— C(CH3)——CH.CH:CH2
 | NC9H6.C(:NOH).CO       |          ?. B.
CH2 ————————— NH ———— CH2
```

Aus 1 Mol.-Gew. Cinchotoxin (vgl. oben) und 1 Mol.-Gew. Isoamylnitrit in Gegenwart von Natriumäthylat (v. M., R., BRUNNER, *B.* **33**, 3222). — Krystallwarzen (aus Chloroform + Aether). Schmelzp.: 169—170°. Giebt mit nitrothiophenhaltigem Nitrobenzol eine Purpurfärbung. Bildet mit Säuren salzartige Verbindungen, welche durch Natriumacetat nicht zerlegt werden. — Salzsäureverbindung $C_{19}H_{21}O_2N_3 + HCl$. Prismatische Platten (aus Alkohol oder heissem Wasser). Schmelzp.: 268°. Giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaction. Mit nitrothiophenhaltigem Nitrobenzol tritt keine Färbung auf (v. M., R., B., *B.* **33**, 3222). — Essigsäureverbindung $C_{19}H_{21}O_2N_3 + C_2H_4O_2$. Schmelzp.: 200° (v. M., R., B.).

***Nitrosoisonitrosocinchotoxin**, „**Dinitrosocinchotoxin**" $C_{19}H_{20}O_3N_4$ (*S. 846, Z. 17 v. o.*). *B.* Aus Cinchotoxin (vgl. oben) und überschüssigem Isoamylnitrit in Gegenwart von Natriumäthylat (v. M., R., B., *B.* **33**, 3227).

***Methylcinchotoxin** $C_{20}H_{24}ON_2$ (*S. 846*). *Ist als identisch mit* **Methylcinchonin** (*Hptw. Bd. III, S. 832 und Spl. Bd. III, S. 632*) *erkannt* (vgl. ZIRNGIEBL, *B.* **33**, 3221).

Isonitroso-Methylcinchotoxin $C_{20}H_{23}O_2N_3$ =

```
CH2 ————————— C(CH3)——CH.CH:CH2
 | NC9H6.C(:N.OH).CO      |
CH2 ————————— N(CH3)——CH2
```

?. *B.* Entsteht neben seinem Jodmethylat (s. u.) bei der Einwirkung von CH_3J auf Isonitrosocinchotoxin (s. o.) (v. MILLER, ROHDE, BRUNNER, *B.* **33**, 3225; berichtigt nach Privatmitth. von R.). Durch Einwirkung von Isoamylnitrit und Natriumäthylat auf das sogen. Methylcinchonin von CLAUS (Hptw. Bd. III, S. 832) (v. M., R., B.). — Amorphe Flocken. Löslich in Säuren und Alkalien.

Jodmethylat $C_{20}H_{23}O_2N_3 + CH_3J$. *B.* Siehe oben bei Isonitroso-Methylcinchotoxin (R.). — Prismen oder plattenförmige Krystalle. Schmelzp.: 235° (v. M., R., B.).

*α-**Isocinchonin** $C_{19}H_{22}ON_2$ (*S. 846*). (*Identisch mit Cinchonilin, Hptw. Bd. III, S. 848.*) *B.* Neben Allocinchonin (S. 639) und Cinchotin (S. 642) bei der Spaltung des Hydrochlorcinchonins (S. 632) durch alkoholisches Kali (v. ARLT, *M.* **20**, 442). Neben anderen Basen beim Erhitzen von Hydrobromcinchonin (S. 632) mit Wasser (VON CORDIER, *M.* **19**, 477). Beim Erhitzen von Hydrojodcinchonin (S. 632) mit alkoholischer Kalilauge, neben Allocinchonin (SKRAUP, ZWERGER, *M.* **21**, 535). Entsteht auch bei der Einwirkung von HBr auf Cinchonin (v. C., *M.* **19**, 478). Durch Umlagerung von Cinchonin mit Schwefelsäure (JUNGFLEISCH, LÉGER, *Bl.* **49**, 747; J., **1888**, 2287; SK., MEDANICH, *M.* **21**, 517; SK., *M.* **22**, 171). Aus Hydrojodallocinchonin (S. 640) durch alkoholisches Kali (neben Allocinchonin) (HLAVNIČKA, *M.* **22**, 199). — *Darst.* Aus Cinchonin durch Einwirkung von rauchender Salzsäure bei niederer Temperatur (SK., *M.* **20**, 595). — Reinigung: durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroleumäther (SK., *M.* **22**, 1098). — Pseudorhombische (IPPEN) Prismen. Schmelzp.: 126—126,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. $[\alpha]_D^{18}$: + 49,74° (in absolutem Alkohol; p = 5) (SK.). Löslichkeit in Ligroïn: 1:70 (SK., Z.). Schmelzp.: 130,4°. $[\alpha]_D$: + 53,2° in 1%iger alkoholischer Lösung (J., L.). Verhalten gegen $KMnO_4$: SK., Z., *M.* **23**, 466. Giebt bei Oxydation mit Chromsäure CO_2, $H.CO_2H$, $CH_3.CO_2H$, Cinchoninsäure (Hptw. Bd. IV, S. 345), eine Verbindung $C_6H_{16}O_5NCl$ (S. 638) und eine Verbindung $C_{10}H_{15}O_5N$ (S. 638) (SK., Z., *M.* **22**, 1087). Jodwasserstoff wird langsam unter Bildung von Trihydrojodcinchonin (S. 632) aufgenommen (SK., Z.). Wird durch Schwefelsäure viel schwerer als Cinchonin umgelagert; es entstehen β-Isocinchonin (S. 638) und Allocinchonin (SK., *M.* **22**, 175, 184). Beim Erhitzen des sauren Sulfats auf 140° entstehen α-Isocinchonicin (S. 638) und α-Isopseudocinchonicin (S. 638). Reagirt weder mit Phenylhydrazin, noch mit PCl_5, Phenylisocyanat, Essigsäureanhydrid u. s. w. (SK., Z.). Liefert mit CH_3J zwei quaternäre, isomere Additionsproducte (vgl. S. 638). — *$C_{19}H_{22}ON_2$.

HCl + $3H_2O$. Leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol. — $C_{19}H_{22}ON_2.2HCl + 4H_2O$. — $(C_{19}H_{22}ON_2.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ (J., L.). — $(C_{19}H_{22}ON_2)(HCl.AuCl_3)_2 + 2H_2O$ (J., L.). — $C_{19}H_{22}ON_2.HBr + 3H_2O$ (J., L.). — $C_{19}H_{22}ON_2.HJ + H_2O$ (J., L.). Farblose Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heissem Wasser (Sk., Z., *M.* **22**, 1085). — *$C_{19}H_{22}ON_2.2HJ$. Schmelzp.: 205—206°. Sehr wenig löslich in Wasser (v. C., *M.* **19**, 466, 472, 477). — Bisulfat. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Sk., *M.* **20**, 574).

Verbindung $C_{10}H_{15}O_5N$. *B.* Entsteht durch Oxydation des α-Isocinchonins (s. o.) mit Chromsäure und wurde als Platinsalz isolirt. Ausbeute gering (Sk., Z., *M.* **22**, 1095). — $C_{10}H_{15}O_5N.H_2PtCl_6$. Schmelzp.: ca. 200°.

Verbindung $C_6H_{16}O_5NCl$ bezw. $C_6H_{10}O_2NCl + 3H_2O$. *B.* Wird bei der Oxydation des α-Isocinchonins (S. 637) mit Chromsäure gewonnen und durch das Platinsalz isolirt; Ausbeute gering (Sk., Z., *M.* **22**, 1093). — $C_6H_{16}O_5NCl.HCl$ oder $C_6H_{10}O_2NCl.HCl + 3H_2O$. Tafeln. Schmelzp.: 123°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — $C_6H_{10}O_2NCl.H_2PtCl_6$. Schmelzp.: 227°.

Jodmethylat und Jodäthylat des α-Isocinchinins *s. Hptw. Bd. III, S. 848, Z. 8 u. 7 v. u. und Spl. Bd. III, S. 641.*

Isomeres α-Isocinchoninjodmethylat $C_{19}H_{22}ON_2.CH_3J$. *B.* Entsteht neben dem α-Isocinchoninjodmethylat vom Schmelzp.: 252—253° (S. 641) beim Erhitzen von α-Isocinchonin (S. 637) mit CH_3J und Aether auf 100° (Sk., Z., *M.* **22**, 1085). Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht durch Erhitzen des neutralen Isocinchoninjodhydrats mit Chloroform, $CH_3.OH$ und CH_3J auf 100° (im Rohre) (Sk., Z.). — $C_{19}H_{22}ON_2.CH_3J.HJ$. Gelbe, sechsseitige Prismen. Schmelzp.: 247—248°.

α-Isocinchonicin $C_{19}H_{22}ON_2$. *B.* Beim Erhitzen des α-Isocinchonin-Bisulfats (s. o.) auf 140° neben α-Isopseudocinchonicin (s. u.) (Skraup, Zwerger, *M.* **21**, 558). — Isolirt als Phenylhydrazon (Spl. zu Bd. IV, S. 798).

α-Isopseudocinchonicin $C_{19}H_{22}ON_2$. *B.* Beim Erhitzen des α-Isocinchonin-Bisulfats auf 140°, neben α-Isocinchonicin (s. o.) (Sk., Z., *M.* **21**, 558). — Amorph. Schmelzpunkt: 73—74°. Reagirt nicht mit Phenylhydrazin. — $C_{19}H_{22}ON_2.HJ + H_2O$. Prismatische Tafeln. Leicht löslich in heissem Wasser. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 235—236° (corr.). — Oxalat $(C_{19}H_{22}ON_2)_2H_2C_2O_4 + 6H_2O$. Schuppen (aus heissem Wasser.

β-Isocinchonin** $C_{19}H_{22}ON_2$ (*S. 846—847*). *B.* .... Cinchoninsulfat .... Vitriolöl ({Hesse, *A.* ***260, 213; ....;} Skraup, *M.* **21**, 512). Neben anderen Basen bei längerem Erhitzen von Cinchonindihydrochlorid (Hptw. Bd. III, S. 829) mit Salzsäure im Wasserbade (v. Arlt, *M.* **20**, 440). Findet sich unter den Producten der Einwirkung von HBr auf Cinchonin (Langer, *M.* **22**, 159). Entsteht neben Allocinchonin (S. 639) und einer Sulfonsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure (D: 1,76) auf α-Isocinchonin (S. 637) bei 100° (Sk., *M.* **22**, 186). Entsteht als Hauptproduct durch Einwirkung von Schwefelsäure (D: 1,53) auf Allocinchonin bei 100° (Hlavnička, *M.* **22**, 203). — Reinigung: Durch wiederholte Krystallisation aus Petroleumäther (Sk., *M.* **20**, 574; **22**, 1098). — Pseudorhombische (Ippen) Prismen. Schmelzp.: 126—127°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. $[\alpha]_D^{18}$: —62,14° (in absolutem Alkohol; p = 5) (Sk.); für p = 1,02 ist $[\alpha]_D^{20}$: —54,02° (Sk., *M.* **21**, 517). Durch Anlagerung von HBr entsteht Hydrobromcinchonin (S. 632). Verhält sich gegen HJ wie α-Isocinchonin (Sk., Z.). Beim Erhitzen des sauren Sulfates auf 140° entsteht β-Isopseudocinchonicin (S. 639). Wird durch Schwefelsäure (D: 1,76) bei 100° zum Theil in Allocinchonin verwandelt; daneben entsteht eine Sulfonsäure und etwas α-Isocinchonin (Sk., *M.* **22**, 186). Verhalten gegen $KMnO_4$: Sk., Z., *M.* **23**, 466. Bei der Oxydation mit Chromsäure entstehen CO_2, Ameisensäure, Cinchoninsäure (Hptw. Bd. IV, S. 345) und β-Isomerochinen (S. 639). Reagirt weder mit Phenylhydrazin, noch mit PCl_5, Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid oder Phenylisocyanat (Sk., Z., *M.* **21**, 535). — *$C_{19}H_{22}ON_2.HJ + H_2O$. Schmelzp.: 217° (Sk., Z.). — $C_{19}H_{22}ON_2.2HJ$. Krystallinisch. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (Sk., Z.). — *$C_{19}H_{22}ON_2.H_2SO_4 + 4^1/_2H_2O$ (*nicht* $4H_2O$). Leicht löslich in warmem Wasser, ziemlich löslich in warmem Alkohol (Sk., Z.).

S. 846, Z. 6 v. u. statt: „A. ***216****“ lies: „A.* ***260****“.*

***β-Isocinchoninjodmethylat** $C_{19}H_{22}ON_2.CH_3J$ (*S. 847, Z. 19 v. o.*). *B.* Aus freiem β-Isocinchonin (s. o.) und CH_3J in Holzgeist bei 100° (Sk., *M.* **21**, 520; vgl. auch Sk., Z., *M.* **22**, 1085). — *Schmelzp.: 232,5°.* Wird beim Erhitzen mit Soda nicht verändert.

β-Isocinchoninmethyljodid $C_{19}H_{22}ON_2.CH_3J$. *B.* Das Jodhydrat entsteht, wenn man 5 g β-Isocinchoninjodhydrat (s. o.) in 6 ccm Holzgeist und 4 ccm Chloroform mit der berechneten Menge CH_3J 2 Stunden im Wasserbade erhitzt (Sk., *M.* **21**, 521). — Jodhydrat $C_{19}H_{22}ON_2.CH_3J.HJ + ^1/_2H_2O$ (lufttrocken). Gelbe Nadeln, die beim Erhitzen

dunkelroth werden, bei 190° sintern und bei 196° schmelzen. In Alkohol und Wasser in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich. Beim Verreiben mit Sodalösung wird ein stark jodhaltiges Oel abgeschieden.

β-Isomerochinen $C_9H_{15}O_2N$. *B.* Bei der Oxydation von β-Isocinchonin (S. 638) mit Chromsäure, neben CO_2, Ameisensäure und Cinchoninsäure (Sk., *M.* 21, 528). — Amorph. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Optisch activ. — $C_9H_{15}O_2N.HAuCl_4$. Prismen. Schmelzp.: gegen 180° (unter Zersetzung). In Wasser und Alkohol in der Kälte schwierig, in der Hitze ziemlich leicht löslich.

β-Isopseudocinchonicin $C_{19}H_{22}ON_2$. *B.* Das saure Sulfat des β-Isocinchonins (S. 638) wird auf 140° erhitzt (Sk., *M.* 21, 524). — Bildet mit HJ eine sehr leicht lösliche, zersetzliche Verbindung. Reagirt nicht mit Phenylhydrazin. — $C_{19}H_{22}ON_2.HCl + 3H_2O$. Derbe Krystalle. Löslich in 2 Thln. kaltem Wasser. — $C_{19}H_{22}ON_2.HJ + 2H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $C_{19}H_{22}ON_2.2HJ + 3H_2O$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 163,5° bis 165°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Stark hygroskopisch.

***Apoisocinchonin** $C_{19}H_{22}ON_2$ (*S. 847*) *ist identisch mit* **Allocinchonin** (s. u.) *daher hier zu streichen* (vgl. v. Arlt, *M.* **20**, 439; Skraup, *M.* **20**, 575).

***Hydrochlorapoisocinchonin** $C_{19}H_{23}ON_2Cl$ (*S. 847*) *ist identisch mit* **Hydrochlorcinchonin** (S. 632), *daher hier zu streichen* (vgl. Skraup, *M.* **20**, 581).

***Pseudocinchonin** $C_{19}H_{22}ON_2$ (*S. 847*). *Ist im Wesentlichen* **Cinchotin (Hydrocinchonin)** (*s. Hptw. Bd. III, S. 858 und Spl. Bd. III, S. 642*), *daher hier zu streichen* (vgl. v. Arlt, *M.* **20**, 425; Skraup, *M.* **20**, 578).

***Allocinchonin** (*identisch mit Apocinchonin, Apoisocinchonin und mit Isoapocinchonin*) $C_{19}H_{22}ON_2$ (*S. 847*). *B.* Neben anderen Basen bei längerem Erhitzen von Cinchonindihydrochlorid (Hptw. Bd. III, S. 829) mit Salzsäure im Wasserbade (v. Arlt, *M.* **20**, 437; vgl. O. Hesse, *A.* **276**, 99). Bei der Spaltung von Hydrochlorcinchonin (S. 632) mittels alkoholischer Kalilauge bezw. $AgNO_3$ (v. A., *M.* **20**, 442). Bei 6-stdg. Erhitzen auf 140° von Hydrochlorcinchonin mit Wasser (H., *A.* **276**, 116; vgl. Sk., *M.* **20**, 576). Entsteht neben Hydrochlorcinchonin bei 6—10-stdg. Erhitzen von Cinchonin mit Salzsäure (D: 1,125) auf 140—150° (H., *A.* **205**, 330; vgl. Sk., *M.* **20**, 576). Neben anderen Basen bei der Spaltung des Hydrobromcinchonins (S. 632) mit alkoholischem Kali (v. Cordier, *M.* **19**, 466; Langer, *M.* **22**, 154). Aus Hydrobromcinchonin durch Zersetzung mit Silbernitratlösung (L.). Aus α- und β-Isocinchonin (S. 637, 638) durch Schwefelsäure (D: 1,76) bei 100° (Sk., *M.* **22**, 186). Beim Erhitzen von Hydrojodcinchonin (S. 632) mit alkoholischer Kalilauge, neben α-Isocinchonin (Sk., Zwerger, *M.* **21**, 541). — *Darst.*: Hlavnička, *M.* **22**, 193. — Schmelzp.: 214—216°. 1 Thl. löst sich bei 20° in 26 Thln. Alkohol (v. A.). $[\alpha]_D^{20}$: + 164,8° in 3%iger alkoholischer Lösung (Sk., *M.* **20**, 575). Liefert bei der Oxydation mit CrO_3, CO_2, Ameisensäure, Essigsäure, Cinchoninsäure (Hptw. Bd. IV, S. 345), Kynurin (Hptw. Bd. IV, S. 269), Allomerochinen (S. 640) und eine inactive, der Cincholoiponsäure (S. 635) analoge Verbindung (Sk., Z., *M.* **23**, 455). Verhalten gegen $KMnO_4$: Sk., Z., *M.* **23**, 466. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht das Jodhydrat des Hydrojodallocinchonins (S. 640) (Hl., *M.* **22**, 198). Liefert mit PCl_5 eine chlorhaltige Base $C_{19}H_{21}N_2Cl$ (s. u.) (v. Pecsics, *M.* **23**, 447). Geht bei der Einwirkung von mässig conc. Schwefelsäure grösstentheils in β-Isocinchonin über; daneben entsteht eine Sulfonsäure in geringer Menge (Hl., *M.* **22**, 204). Ist indifferent gegen Phenylhydrazin, reagirt aber mit Phenylisocyanat. Lagert sich — als saures Sulfat auf 140° erhitzt — in eine isomere Base (S. 640) um, welche mit Phenylhydrazin reagirt (Hl.). — $C_{19}H_{22}ON_2.HJ + H_2O$. Säulenförmige Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol, weniger in $CH_3.OH$. Reagirt mit CH_3J unter Bildung eines Jodmethylallocinchoninjodhydrats (S. 640), das von dem aus Monojodmethylallocinchonin (aus Allocinchonin und CH_3J, s. u.) und HJ entstehenden verschieden ist (v. P.). — $C_{19}H_{22}ON_2.4HJ + H_2O$. Prismen. Schmelzp.: 236—239° (Hl.). — $(C_{19}H_{22}ON_2)_2H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$ (v. A.). — $C_{19}H_{22}ON_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Prismen. Leicht löslich in verdünntem Alkohol (Hl.).

Eine mit Allocinchonin vielleicht identische Base $C_{19}H_{22}ON_2$ entsteht beim Kochen von Hydrojodcinchonin (S. 632) mit wässeriger Phosphorsäure (Königs, Höppner, *B.* **31**, 2360). — Schmelzp.: 213—214°. — $C_{19}H_{22}ON_2.H_2PtCl_6 + H_2O$.

Verbindung $C_{19}H_{21}N_2Cl$. *B.* Aus Allocinchonin (s. o.) und PCl_5 (v. P., *M.* **23**, 447). — Weisse, amorphe Masse, die sich beim Erhitzen, ohne flüssig zu werden, zersetzt. — **Chlorhydrat.** Weisse Krystalle (aus Alkohol).

Monojodmethylallocinchonin $C_{19}H_{22}ON_2.CH_3J + ^1/_2H_2O$. *B.* Aus Allocinchonin (s. o.) und 1 Mol. CH_3J in CH_3OH (v. P., *M.* **23**, 449). — Weisse Platten oder Nadeln. Schmelzp.: 245°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in $CH_3.OH$. — $C_{19}H_{22}ON_2$.

$CH_3J.HJ$. Gelbe Plattendrusen (aus warmem Wasser). Schmelzp.: ca. 232°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und CH_3OH.

Jodmethylallocinchoninjodhydrat $C_{19}H_{22}ON_2.CH_3J.HJ + {}^1/_2 H_2O$. *B.* Aus Allocinchoninjodhydrat (S. 639) und CH_3J (v. P., *M.* **23**, 451). — Citronengelbe Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 250—253°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in $CH_3.OH$, unlöslich in Aether. Wird durch KOH oder NH_3 zersetzt, ohne dass es gelingt, die freie zugehörige Base zu gewinnen.

Bisjodmethylallocinchonin $C_{19}H_{22}ON_2(CH_3J)_2 + 2H_2O$. *B.* Aus 1 Mol. Allocinchonin (S. 639) und 2 Mol. CH_3J in Benzol (v. P., *M.* **23**, 450). — Rothe Nadeln (aus Wasser) oder granatfarbige, anscheinend monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 235°. Leicht löslich in heissem Wasser und warmem Alkohol. Durch Trocknen bei 105° oder durch Liegen an der Luft zerfallen die Krystalle zu einem orangegelben Pulver.

Acetylderivat des Allocinchonins $C_{21}H_{24}O_2N_2$ *s. Hptw. Bd. III, S. 845, Z. 12 v. o.*

Phenylisocyanatverbindung des Allocinchonins $C_{26}H_{27}O_2N_3 = C_{19}H_{21}ON_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf Allocinchonin (S. 639) (Hl., *M.* **22**, 200). — Prismen. Schmelzp.: 191,5—192°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Wasser und Ligroïn.

Benzoylderivat des Allocinchonins $C_{26}H_{26}O_2N_2 = C_{19}H_{21}ON_2.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von Allocinchonin (S. 639) mit Benzoylchlorid in Benzol (v. P., *M.* **23**, 445). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 118—119°. — $C_{26}H_{26}O_2N_2.HCl$. Farblose Säulen (aus warmem, 50%igem Alkohol). Schmelzp.: 223°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Krystallisirt mit 2 Mol. H_2O, die es bei 105° und bei längerem Verweilen an der Luft verliert.

Jodhydrat des Hydrojodallocinchonins $C_{19}H_{23}ON_2J.2HJ$. *B.* Durch Erhitzen von Allocinchonin (S. 639) mit Jodwasserstoffsäure (Hl., *M.* **22**, 198). — Schmelzp.: 227°. Bei der Spaltung mit alkoholischem Kali entstehen α-Isocinchonin (S. 637) und Allocinchonin.

Allomerochinen $C_9H_{15}O_2N$. *B.* Durch Oxydation von Allocinchonin (S. 639) mit CrO_3 (Sk., Z., *M.* **23**, 460). — Liefert, mit Zinkstaub erhitzt, ein Oel von pyridinartigem Geruch. — Chlorhydrat. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D$: —114° (1,222 g in 16,5746 g H_2O). — $(C_9H_{15}O_2N.HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$. Mikroskopische Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 210—211°. Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_9H_{15}O_2N.HCl.AuCl_3$. Nadeln (aus warmem Wasser). Schmelzpunkt: 165—166°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Base $C_{19}H_{22}ON_2$ (Umlagerungsproduct des Allocinchonins). *B.* Durch Erhitzen des Allocinchonindisulfats (S. 639) auf 140° ((Hlavnička, *M.* **22**, 202). — Giebt mit Phenylhydrazin ein Hydrazon (s. u.). — Oxalat $(C_{19}H_{22}ON_2)_2(C_2O_4H_2) + 13H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 170°. Löslich in heissem Wasser. — Das Phenylhydrazon $C_{25}H_{28}N_4$ schmilzt unscharf bei 94—96°.

***Isoapocinchonin** $C_{19}H_{22}ON_2$ (*S. 847—848*). *Identisch mit* **Allocinchonin** (S. 639), *daher hier zu streichen* (vgl. Sk., *M.* **20**, 575).

„δ-Cinchonin". Zusammensetzung: $C_{18}H_{22}ON_2$ (Langer, *M.* **22**, 157). *B.* Neben anderen Basen aus Hydrobromcinchonin (oder dessen Bromhydrat, S. 632) durch Erhitzen mit 85%igem Alkohol (Jungfleisch, Léger, *C. r.* **118**, 30), sowie durch Behandlung der Base mit alkoholischem Kali oder Silbernitrat (v. Cordier, *M.* **19**, 467, 472). Als Nebenproduct bei längerem Erhitzen von Cinchonindihydrochlorid (Hptw. Bd. III, S. 829) mit Salzsäure im Wasserbade (v. Arlt, *M.* **20**, 439). Bei der Einwirkung von HBr auf Cinchonin (v. C., *M.* **19**, 478). — Prismen aus Aether. Schmelzp.: 150° (J., L.); 151° (Skraup, *M.* **20**, 574); 141° (v. A.); 144° (v. C.); 141,5—142° (La.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, ziemlich löslich in Aether. $[\alpha]_D^{17}$: +125,2° in 97%igem Alkohol (p = 1) (J., L.). $[\alpha]_D$: +125° in 3%iger alkoholischer Lösung (Sk.). $[\alpha]_D^{20}$: +141,33° (in Alkohol; p = 1) (La.). $[\alpha]_D^{20}$: in 98%igem Alkohol + 139,33° (p = 1) (v. C.). — $C_{18}H_{22}ON_2.HCl + 1^1/_2 H_2O$. Prismen. Wird bei 110° wasserfrei. Schmelzp.: 212,5°. Sehr wenig löslich in Wasser (v. C.; La.; v. A.; Sk.). — Bromhydrat. Schmelzp.: 188° (J., L.). — $C_{18}H_{22}ON_2.2HJ$ (La.).

Hydrojod-δ-Cinchonin $C_{18}H_{23}ON_2J$. *B.* Das Dijodhydrat entsteht aus dem Dijodhydrat des δ-Cinchonins (s. o.) durch Erwärmen mit viel überschüssiger Jodwasserstoffsäure (Langer, *M.* **22**, 163). — Die Base entsteht aus dem Dijodhydrat durch NH_3 als weisses Pulver und wurde nicht krystallisirt erhalten. Sie liefert mit wässerig-alkoholischer $AgNO_3$-Lösung wieder δ-Cinchonin zurück. — $C_{18}H_{23}ON_2J.2HJ$. Lichtgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 243—244°. Löslich in 4 Thln. heissem, 50%igem Alkohol.

Nitroso-δ-Cinchonin $C_{18}H_{21}O_2N_3$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die saure Lösung des δ-Cinchoninchlorhydrats (S. 640) (La., *M.* **22**, 166). — Amorphes Pulver. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

ε-Cinchonin $C_{19}H_{22}ON_2$. *B.* Bei der Spaltung des Hydrobromcinchonins (S. 632) durch alkoholische Kalilauge oder reichlicher durch Silbernitratlösung; befindet sich in dem ätherleichtlöslichen Antheil des entstehenden Basengemisches (v. Cordier, *M.* **19**, 467, 473). — Nadeln. Schmelzp.: 150—152°. $[\alpha]_D$: + 58,334 in 98%igem Alkohol (p = 1) (v. C.). Schmelzp.: 150°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. $[\alpha]_D$: + 58° in 3%iger alkoholischer Lösung (Sk., *M.* **20**, 574). — $C_{19}H_{22}ON_2.HCl$. Prismen aus Wasser. Sehr wenig löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: + 78,06° (c = 1) (v. C.).

***Homocinchonin** $C_{19}H_{22}ON_2$ (*S. 848*). *Ist im Wesentlichen* Cinchonin, *daher zu streichen* (vgl. Skraup, *M.* **20**, 579).

S. 848, Z. 23 v. u. statt: „Tertrat" *lies:* „Tartrat".

***Cinchonifin** $C_{19}H_{22}ON_2$ (*S. 848*). *Identisch mit* Cinchotin (S. 642) *daher hier zu streichen* (vgl. Skraup, *M.* **20**, 578; **22**, 1103; Jungfleisch, Léger, *C. r.* **132**, 410).

***Cinchonilin** $C_{19}H_{22}ON_2$ (*S. 848*). *Identisch mit* α-Isocinchonin (S. 637), *daher hier zu streichen* (vgl. O. Hesse, *A.* **276**, 95).

***Jodmethyl-α-Isocinchonin** $C_{19}H_{22}ON_2.CH_3J$ (*S. 848, Z. 8 v. u.*). *B.* Durch Erhitzen des α-Isocinchonins (S. 637) mit CH_3J und Aether auf 100° (im Rohre); daneben entsteht ein isomeres Jodmethylat (S. 638) (Skraup, Zwerger, *M.* **22**, 1085). — Prismen. *Schmelzp.: 252—253°.*

7) ***Cinchonidin** $C_{19}H_{22}ON_2$ (*S. 848—853*). Verhalten bei der elektrolytischen Reduction: Tafel, Naumann, *B.* **34**, 3299. Ueber einen blaugrünen Farbstoff aus Tetramethyldiaminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 658) und Cinchonidin s.: Einhorn, D.R.P. 69554; *Frdl.* **III**, 140. — Benzolthiosulfonat (vgl. Hptw. Bd. II, S. 161) $C_{19}H_{22}ON_2.C_6H_6O_2S_2$. Wawellitartige Krystallmasse (Tröger, Linde, *Ar.* **239**, 134). — p-Toluolthiosulfonat (vgl. Spl. Bd. II, S. 84) $C_{19}H_{22}ON_2.C_7H_8O_2S_2$. Strahligkrystallinische Masse aus Alkohol (T., L.). — α-Naphtalinthiosulfonat (vgl. Spl. Bd. II, S. 106) $C_{19}H_{22}ON_2.C_{10}H_8O_2S_2$. Nadeln aus Alkohol (T., L.). — β-Naphtalinthiosulfonat $C_{19}H_{22}ON_2.C_{10}H_8O_2S_2$. Nadeln (T., L.). — Salze der Mandelsäuren *s. Spl. Bd. II, S. 925.*

Cinchonidindibromid $C_{19}H_{22}ON_2Br_2$. *B.* Aus dem Bromhydratperbromid (s. u.) durch SO_2 (Christensen, *J. pr.* [2] **63**, 334). — Rhombische Blätter (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich bei 150—180°. Löslich in 20000 Thln. Wasser, ziemlich löslich in Alkohol. Fluorescirt nicht mit verdünnter Schwefelsäure. — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2.2HCl.2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2.2HBr.2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser. — Bromhydratperbromid $C_{19}H_{22}ON_2Br_2.2HBr.Br_2$. *B.* Aus Cinchonidin durch HBr und Brom in Eisessig. Mikroskopische, hellgelbe Blätter. Verliert an der Luft Brom. Durch alkoholisches Kali entsteht eine krystallinische Verbindung. — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2.2HBr.HgBr_2$ + aq(?). *B.* Aus dem Bromhydratperbromid (s. o.) beim Verreiben mit Hg und Wasser. Mikroskopische Nadelbüschel. — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2.2HNO_3.H_2O$. Nadeln (aus verdünnter Salpetersäure). Ziemlich schwer löslich. — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2.H_2SO_4.6H_2O$(?). Mikroskopische Nadeln, die an der Luft unter Bildung einer hornartigen Masse verwittern.

Cinchonidinkohlensäureäthylester $C_{22}H_{26}O_3N_2 = C_2H_5.O.CO.C_{19}H_{21}ON_2$. *B.* Aus Cinchonidin und Chlorameisensäureester in Benzol (Zimmer & Co., D.R.P. 91370; *Frdl.* **IV**, 1243). Aus Cinchonidinchlorhydrat Ci.HCl + H_2O (Hptw. Bd. III, S. 849) und Chlorameisensäureester bei Gegenwart von Pyridin (Z. & Co., D.R.P. 123748; *C.* **1901** II, 796). Aus Phosgen und wasserfreien Cinchonidinsalzen (Z. & Co., D.R.P. 118122; *C.* **1901** I, 600). — Krystalle. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Wasser.

Cinchonidinkohlensäurephenylester $C_{26}H_{26}O_3N_2 = C_6H_5.O.CO.C_{19}H_{21}ON_2$. *B.* Aus Cinchonidin und Diphenylcarbonat (Spl. Bd. II, S. 361) (Z. & Co., D.R.P. 117095; *C.* **1901** I, 236). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 69°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr wenig in Wasser und Ligroïn.

Cinchonidinkohlensäurechlorid $C_{20}H_{21}O_2N_2Cl = Cl.CO.C_{19}H_{21}ON_2$. *B.* Aus Cinchonidin und Phosgen in Benzol (Z. & Co., D.R.P. 93698; *Frdl.* **IV**, 1241). — Nadeln. Schmelzp.: 191°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in heissem Alkohol und Chloroform. Geschmacklos.

Dicinchonidinkohlensäureester $C_{39}H_{42}O_3N_4 = CO(C_{19}H_{21}ON_2)_2$. *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Phosgen auf 4 Mol.-Gew. Cinchonidin, gelöst in Pyridin oder

Chloroform (Z. & Co., D.R.P. 105666; *C.* **1900** I, 319). — Schmelzp.: 117°. Geschmacklos. Schwer löslich in Aether, leicht in Chloroform, Benzol und Alkohol.

Das im Hptw. Bd. III, S. 852, Z. 15—12 v. u. aufgeführte ***Dibromcinchonidin** $C_{19}H_{20}ON_2Br_2$ von SKALWEIT (*A.* **172**, 103) *ist zu streichen* (vgl. CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **63**, 339).

α-Dibromcinchonidin $C_{19}H_{20}ON_2Br_2$. *B.* Bei Einwirkung von Brom und HBr auf Cinchonidinsulfat (GALIMARD, *Bl.* [3] **25**, 84). — Gelbe oder rothe Krystalle. Schmelzpunkt: ca. 180°. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Wird durch starke Säuren in β-Dibromcinchonidin (s. u.) verwandelt. Beim Kochen mit Alkohol und bei Einwirkung von $AgNO_3$ wird Brom abgespalten. — $C_{19}H_{20}ON_2Br_2 + 2HBr$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 205—206°. Unlöslich in Aether und Benzol, löslich in Alkohol und Wasser. Wird bei Einwirkung von siedendem Alkohol in bromreichere Producte verwandelt.

β-Dibromcinchonidin $C_{19}H_{20}ON_2Br_2$. *B.* Bei Einwirkung von 20%iger Natronlauge auf die wässerige Lösung des Bromhydrats der α-Verbindung (s. o.) (G., *Bl.* [3] **25**, 87). — Farblose Krystalle (aus siedendem Alkohol). Zersetzt sich bei 200° ohne zu schmelzen. Löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Wasser und Aether. Wird beim Kochen mit Wasser und Alkohol nicht verändert. $AgNO_3$ spaltet kein Brom ab.

Desoxycinchonidinjodmethylat $C_{19}H_{22}N_2.CH_3J$. *B.* Man lässt 1 g Desoxycinchonidin (Hptw. Bd. III, S. 852) mit 2,4 ccm Methylalkohol und 0,5 g CH_3J 24 Stunden im Dunkeln stehen (KÖNIGS, HÖPPNER, *B.* **31**, 2355). — Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzpunkt: 167—168°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Chloroform, ziemlich schwer in Methylalkohol. Geht durch Einwirkung von Natronlauge in Methyldesoxycinchonidin über.

Methyldesoxycinchonidin (= **Methyldesoxycinchonin**) $C_{20}H_{24}N_2$. *B.* Man löst Desoxycinchonidinjodmethylat (s. o.) oder Desoxycinchoninjodmethylat (S. 633) in verdünnter Schwefelsäure, übersättigt mit Natronlauge und lässt 24 Stunden stehen (K., H., *B.* **31**, 2355, 2357). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 64—65°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn. Schwach rechtsdrehend. $HgCl_2$ fällt ein Doppelsalz. Beim Erhitzen mit 20%iger Phosphorsäure im Rohre entsteht Lepidin, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung Cinchoninsäure und N-Methylcincholoiponsäure. — $C_{20}H_{24}N_2.H_2PtCl_6$. Rothgelbe Krystalle, die bei 200° schwarz werden ohne zu schmelzen.

Methyldesoxycinchonidinjodmethylat $C_{20}H_{24}N_2.CH_3J$. *B.* 2 g Base (s. o.) werden in 4 g Methylalkohol gelöst und mit 1 g CH_3J versetzt (K., H., *B.* **31**, 2356). — Prismen aus Wasser. Zersetzt sich gegen 251°.

16) ***Cinchotin, Hydrocinchonin** $C_{19}H_{24}ON_2$ (*S. 858*). *Ist identisch mit* **Cinchonifin** (*Hptw. Bd. III, S. 848*) (vgl. JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* **132**, 410; SKRAUP, *M.* **22**, 1103). Zur Bezeichnung vgl.: SK., *A.* **300**, 358. *B.* Beim Kochen von reinem Cinchoninsulfat (S. 631) mit Schwefelsäure, neben anderen Producten (J., L., *Bl.* **49**, 747; *J.*, **1888**, 2287). Neben anderen Basen bei längerem Erhitzen von Cinchonindihydrochlorid (Hptw. Bd. III, S. 829) mit starker, wässeriger Salzsäure im Wasserbade (v. ARLT, *M.* **20**, 426; vgl. O. HESSE, *A.* **276**, 106). — *Darst.* Am besten aus der Rinde von Remijia Purdieana, in welcher die Hydrobase das Cinchonin in relativ grosser Menge begleitet. Das aus dieser Rinde gewonnene Cinchonin-Hydrocinchonin-Gemisch wird in einem kleinen Ueberschuss von verdünnter Salzsäure (Ueberschuss nur etwa $^1/_4$ Mol. HCl) gelöst und dazu $PtCl_4$ gebracht, worauf ein reichlicher, flockiger, gelber Niederschlag entsteht; dieser trennt sich nach kurzer Zeit theils in körnige Krystalle des Cinchoninplatinsalzes, theils in Flocken des Hydrocinchoninsalzes, worauf letzteres von der ersteren Verbindung leicht durch Schlemmen geschieden werden kann (H., *A.* **300**, 44). — Nadeln aus Alkohol. Unlöslich in Aether. Schmelzp.: 265—267,5° (v. A., *M.* **20**, 430); 268—269° (H., *A.* **300**, 46); 278° (corr.) (J., L., *C. r.* **132**, 410). Bedeutend schwerer löslich in Chloroform und Alkohol als Cinchonin. $[\alpha]_D^{17}$: + 199° in absolutem Alkohol (p = 0,625) (J., L., *C. r.* **132**, 410). $[\alpha]_D^{15}$: + 204,5° in absolutem Alkohol (p = 0,6) (H., *A.* **300**, 57). Wird durch Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure nicht umgelagert (SK., *M.* **18**, 414). Wird von $KMnO_4$ nur langsam angegriffen (SK., *M.* **22**, 1104). — *$C_{19}H_{24}ON_2.HCl + 2H_2O$. Schmelzp.: 216,5° (v. A., *M.* **20**, 431). — $(C_{19}H_{24}ON_2)_2H_2PtCl_6$. Aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Natriumplatinchlorid (H., *A.* **300**, 46). Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $C_{19}H_{24}ON_2.H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Entsteht als gelber, flockiger Niederschlag, der auch beim längeren Verweilen in der Mutterlauge im Gegensatz zum entsprechenden Cinchoninsalz (Hptw. Bd. III, S. 830, Z. 1 v. o.) seine Form nicht ändert, durch Vermischen der schwach angesäuerten wässerigen Lösung des Chlor-

hydrats mit H_2PtCl_6-Lösung in der Kälte. Bei stark angesäuerter Lösung resultirt mittels Platinchlorwasserstoffsäure zunächst ebenfalls der gelbe, flockige Niederschlag, welcher sich aber bald in das Salz $C_{19}H_{24}ON_2.H_2PtCl_6 + 4H_2O$ (orangefarbige Blätter bezw. Prismen) umwandelt (H.). — *Ci.HJ + H_2O. Schmilzt bei 127° unter starkem Schäumen (v. A.). — $Ci_2.H_2SO_4 + 11H_2O$. Hexagonale Tafeln oder Nadeln (Wyroubow, *Bl.* [3] **25**, 879; *C.* **1901** I, 1355). Das Sulfat krystallisirt aus conc. warmer Lösung mit $2H_2O$. Es schmilzt wasserfrei bei 194,8—195° (J., L., *C. r.* **132**, 411). Löst sich in 37,6 Thln. Wasser von 12°, 34,8 Thln. Wasser von 36,5° und 10,7 Thln. Wasser von 101° (J., L., *C. r.* **132**, 829). $[\alpha]_D^{15}$: + 164,4° in absolutem Alkohol (p = 2,5) (H., *A.* **300**, 46).

*Jodmethylcinchotin $C_{20}H_{27}ON_2J = C_{19}H_{24}ON_2.CH_3J$ (*S. 858, Z. 9 v. u.*). Schmelzpunkt: 244—246°. Sehr leicht löslich in 50%igem Alkohol, leicht in heissem Alkohol oder Wasser (v. A., *M.* **20**, 433).

Jodwasserstoffsaures Cinchotinmethyljodid $C_{20}H_{27}ON_2J.HJ = C_{19}H_{24}ON_2.CH_3J.HJ$. *B.* Beim Erhitzen von jodwasserstoffsaurem Cinchotin (s. o.) mit der berechneten Menge CH_3J und einer Mischung von 1 Vol. CH_3OH + 3 Vol. $CHCl_3$ im siedenden Wasserbade (v. A., *M.* **20**, 434). — Gelbe Prismen, bei 221° sich bräunend, bei 227—229° unter Zersetzung schmelzend. Krystallisirt aus Wasser mit 1/2 Mol. H_2O, aus Methylalkohol wasserfrei. Beim Kochen mit Na_2CO_3 in wässeriger Lösung löst es sich mit brauner Farbe und erleidet bei etwas längerem Kochen tiefere Zersetzung (Gegensatz zum Jodmethylcinchotin, s. o.).

Acetylcinchotin $C_{21}H_{26}O_2N_2 = C_{19}H_{23}N_2O.C_2H_3O$. *B.* Mittels überschüssigen Essigsäureanhydrids bei 85° (mehrere Stunden) (O. Hesse, *A.* **300**, 53). — Amorphe, firnissartige, schwach bräunliche Masse. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, kaum in Wasser und Alkalien, leicht in verdünnten Säuren und hieraus durch Ammoniak amorph und harzig fällbar. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch und neutralisirt Salzsäure und Schwefelsäure vollständig. $[\alpha]_D^{15}$: + 105,7° in absolutem Alkohol (p = 3). — Giebt ein in farblosen Nadeln krystallisirendes, in Wasser sehr leicht lösliches Chlorhydrat, aus dessen schwach mit Salzsäure angesäuerter und mässig erwärmter Lösung mit $PtCl_4$ ein gelber, flockiger Niederschlag $C_{21}H_{26}O_2N_2.H_2PtCl_6 + H_2O$ (kleine Krystalle) entsteht, der beim Erwärmen in verdünnter Salzsäure sich in das Salz $C_{21}H_{26}O_2N_2.H_2PtCl_6 + 2H_2O$ (orangerothe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser) umwandelt.

Cinchotinsulfonsäure $C_{19}H_{24}O_4N_2S = C_{19}H_{23}(SO_3H)ON_2$. *B.* Aus Cinchotinsulfat (s. o.) durch Lösen und Stehenlassen in der fünffachen Menge kalter conc. Schwefelsäure (Skraup, *M.* **18**, 414; Hesse, *A.* **300**, 54). — Farblose Nadeln (aus Wasser bezw. 50%igem Alkohol,) welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 220° und 245° (Sk., *A.* **300**, 358). Löslich bei 15° in 714 Thln. Wasser, leicht löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in verdünntem, etwas weniger in starkem Alkohol, unlöslich in Chloroform und Aether. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Reagirt sauer. Wird mit heisser Chromsäurelösung zu Cinchoninsäure oxydirt. Wird von Salzsäure glatt in Cinchotin und H_2SO_4 gespalten. Beständig gegen Kalilauge bei 100°. Durch amylalkoholisches Kali bei höherer Temperatur entsteht Oxychinchotin (s. u.) bezw. eine Base $C_{19}H_{20}N_2$ (s. u.) (Schmid, *M.* **22**, 803). — $C_{19}H_{24}O_4N_2S.HCl + 5H_2O$. Farblose Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H.). — $(C_{19}H_{24}O_4N_2S)_2.H_2PtCl_6 + 6H_2O$. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser (H.). — $(C_{19}H_{24}O_4N_2S)_2H_2SO_4 + 8H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{15}$: + 142,0° in wässeriger Lösung (p = 3) bezw. $[\alpha]_D$: + 166° auf die krystallwasserfreie Verbindung bezogen (H.).

Base $C_{19}H_{20}N_2$. *B.* Aus Cinchotinsulfonsäure mit KOH und Amylalkohol bei 184° (Sch., *M.* **22**, 809). — Pikrat $C_{19}H_{20}N_2(C_6H_3O_7N_3)_2$. Schmelzp.: 183°.

Oxycinchotin $C_{19}H_{24}O_2N_2$. *B.* Aus Cinchotinsulfonsäure (s. o.) mit KOH und Amylalkohol bei 140° (Sch. *M.* **22**, 811). — Wird von siedender Chromsäurelösung zu Cinchoninsäure oxydirt. — Pikrat $C_{19}H_{24}O_2N_2(C_6H_3O_7N_3)_2$. Schmelzp.: 156°.

19) *Hydrochinin $C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2H_2O$ (*S. 859—861*). — Nachweis im Chinin: de Vrij, *C.* **1897** II, 915.

***Hydrochininsulfonsäure** $C_{20}H_{26}O_5N_2S + H_2O$ (*S. 860*). Beständig gegen KOH bei 100°, wird aber durch siedende conc. Salzsäure zu Hydrochinin und Schwefelsäure hydrolysirt (Schmid, *M.* **22**, 808).

S. 862, Z. 8 v. o. statt: „G. 21“ lies: „G. ***21*** *I“.*

S. 862, Z. 31 v. o. statt: „G. 24“ lies: „G. ***21*** *I“.*

25. *Alkaloïde der **Coca**-Blätter (*S. 862—873*).

I. *Derivate der Säure $\begin{array}{l} CH_2-CH-CH.CO_2H \\ | \quad\quad NH \quad CH.OH \\ CH_2-CH-CH_2 \end{array}$ (Norecgonin, zur Constitution s. Willstätter, *B.* **31**, 2655) (*S. 862, Z. 4 v. u. bis S. 872*).

*Cocayloxyessigsäure, Norecgonin, Nortrapanolcarbonsäure $C_8H_{13}O_3N$ = $\begin{array}{l} CH_2-CH-CH.CO_2H \\ | \quad\quad NH \quad CH.OH \\ CH_2-CH-CH_2 \end{array}$ (*S. 862—863*). *B.* {Beim allmählichen Eintragen .... Ecgonin .... (Einhorn}; vgl. Böhringer & Söhne, D.R.P. 48274; *Frdl.* II, 516).

*Cocaylbenzoyloxyessigsäure $C_{15}H_{17}O_4N$ (*S. 863*). *B.* {..... (Einhorn, *B.* **21**, 3030}: vgl. B. & S., D.R.P. 48274; *Frdl.* II, 516).

*Ecgonin, ***Links-Ecgonin*** $C_9H_{15}O_3N + H_2O$ (*S. 864*). Constitution: $\begin{array}{l} CH_2-CH——CH.CO_2H \\ | \quad\quad N.CH_3 \quad CH.OH \\ CH_2-CH——CH_2 \end{array}$ $+ H_2O$ (Willstätter, *B.* **31**, 1540; W., Müller, *B.* **31**, 2655). *B.* {Die in den Cocablättern .... Ecgonin (Liebermann, Giesel, *B.* **21**, 3197}; D.R.P. 47602; *Frdl.* II, 512). — 1 g löst sich bei 17° in 4,6 ccm H_2O und in 67 ccm 95%igem Alkohol. Löslich in Essigäther, sehr wenig löslich in Aether, unlöslich in Aceton, Chloroform, Toluol, CS_2 und CCl_4 (Oechsner de Coninck, *C. r.* **124**, 1159). Geht durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure unter intermediärer Bildung einer Ketonsäure in Tropinon (S. 610) über (W., M., *B.* **31**, 2655). Liefert mit Alkyljodiden bei 50—55° Alkylammoniumjodide (s. u.), bei 100° entstehen die Ester des Ecgonins (s. u.) (O. Hesse, *J. pr.* [2] **65**, 91). Abbau zum Suberon: W., *B.* **31**, 2498.

Ecgoninmethylhydroxyd $C_{10}H_{19}O_4N + H_2O = C_9H_{15}O_3N(CH_3).OH + H_2O$. *B.* Aus dem Jodmethylat (s. u.) durch feuchtes Silberoxyd (H., *J. pr.* [2] **65**, 92). — Farblose Prismen (aus verdunstendem Wasser). $[\alpha]_D$: 42,4° (c = 4,452, t = 15°). Reagirt neutral. Wird bei 130° langsam wasserfrei. Liefert mit Benzoylchlorid Benzoylecgoninmethylchlorid (farblose Blättchen). — Ecgoninchlormethylat $C_{10}H_{18}O_3NCl + H_2O$. Tafeln aus Wasser. — $*(C_{10}H_{18}O_3N)_2PtCl_6 + H_2O$ (*S. 864, Z. 22 v. u.*). Orangerothe Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Schmelzp.: 190° (wasserfrei) (H.). — $C_{10}H_{18}O_3N.AuCl_4 + H_2O$. Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 214—217° (unter Zersetzung) (W., *B.* **32**, 1637). Ziemlich löslich in Wasser. Schmelzp.: 130° (wasserfrei) (H.). — *Ecgoninjodmethylat $C_{10}H_{18}O_3NJ + H_2O$ (*vgl. S. 864*). *B.* Aus Ecgonin (s. o.) und überschüssigem Methyljodid in siedendem Holzgeist (H., *J. pr.* [2] **65**, 92). Durch Lösen von Ecgoninmethylbetaïn (s. u.) in conc. Jodwasserstoffsäure (W., *B.* **32**, 1636). Tafeln aus Jodwasserstoffsäure. Prismen aus Sprit. Schmelzp.: 238° bis 239° (unter Zersetzung) (W.); 218° (H.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol.

Ecgoninmethylbetaïn $C_{10}H_{17}O_3N$ = $\begin{array}{l} CH_2——CH-CH.CO.O \\ | \quad\quad (CH_3)_2N \quad CH.OH \\ CH_2——CH-CH_2 \end{array}$. *B.* Durch Digeriren von Ecgoninäthylesterjodmethylat (s. o.) mit Silberoxyd (W., *B.* **32**, 1637). — Prismen aus Sprit. Schmelzp.: 278° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in siedendem Alkohol.

Ecgoninäthylhydroxyd $C_{11}H_{21}O_4N + H_2O = C_9H_{15}O_3N(C_2H_5).OH + H_2O$. Prismen. Schmelzp.: 202° (unter Zersetzung) (H., *J. pr.* [2] **65**, 94). Reagirt neutral. — Ecgoninjodäthylat $C_{11}H_{20}O_3NJ + 2H_2O$. *B.* Aus Ecgonin (s. o.) durch Aethyljodid in Alkohol bei 50—55° (H.). Farblose Prismen aus Alkohol. Schmelzp. bei langsamem Erhitzen: 192°, bei schnellem: 185°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

*Ecgoninmethylester $C_{10}H_{17}O_3N$ (*S. 864, Z. 20 v. u.*). *B.* {.... (Einhorn, Klein, *B.* **21**, 3336}; vgl. Böhringer & Söhne, D.R.P. 47713; *Frdl.* II, 514). Ueber die Gewinnung aus den Coca-Nebenalkaloïden vgl.: Höchster Farbw., D.R.P. 76433; *Frdl.* III, 978. — Chlorhydrat. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Aether, Benzol und Benzin.

Ecgoninäthylesterchlormethylat $C_{12}H_{22}O_3NCl = C_{11}H_{19}O_3N.CH_3Cl$. — Goldsalz $C_{12}H_{22}O_3NCl.AuCl_3$. Prismen. Schmelzp.: 176—177° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser (W., *B.* **32**, 1636).

*Isovalerylecgoninmethylester $C_{15}H_{25}O_4N$ (*S. 864*). *B.* {..... (Einhorn, Klein, ...}; vgl. B. & S., D.R.P. 47713; *Frdl.* II, 515).

S. 864, Z. 13 v. u. statt: „100°“ lies: „0°“.

***Rechts- oder Iso-Ecgonin** (*S. 865*) (*nicht der optische Antipode des S. 644 aufgeführten Links-Ecgonins*). *B.* {. . . . . (EINHORN, MARQUARDT, ...}; vgl. BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 55338; *Frdl.* **II**, 517).

rac. Ecgonin $C_9H_{15}O_3N$. [Fraglich, ob zum natürlichen Links-Ecgonin (S. 644) oder zum natürlichen Rechts-Ecgonin (vgl. oben) gehörig]. *B.* Neben Pseudotropin-O-Carbonsäure (S. 616) bei der Reduction des aus Tropinon (S. 610) durch Behandlung mit Natrium und CO_2 entstehenden Productes mit Natriumamalgam in kalter, schwach salzsaurer Lösung (WILLSTÄTTER, BODE, *B.* **34**, 1461). — Rhombenförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 251° (Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in heissem Alkohol. Reagirt neutral und ist in schwefelsaurer Lösung gegen $KMnO_4$ beständig. — $C_9H_{15}O_3N.HCl$. Nadeln, $^1/_2$ Mol. H_2O enthaltend. Schmelzp.: 149° (Aufschäumen). Aeusserst leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. — Chloraurat. Nadeln. Schmelzpunkt: 213° (Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser.

rac. Ecgoninmethylester $C_{10}H_{17}O_3N$. Nadeln (aus Essigester). Schmelzp.: 125°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Aether (W., B., *B.* **34**, 1461).

rac. Ecgoninmethylesterjodmethylat $C_{11}H_{20}O_3NJ$. Nadeln. Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in Wasser (W., B., *B.* **34**, 1461). Liefert beim Behandeln mit Natronlauge Cycloheptatriëncarbonsäure vom Schmelzp.: 55°.

*Benzoylecgonin $C_{16}H_{19}O_4N + 4H_2O$ (*S. 866*). *Darst.* {In eine heissgehaltene . . . . . (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* **21**, 3198}; D.R.P. 47602; *Frdl.* **II**, 513).

*Cocaïn, Benzoyl-Linksecgoninmethylester, ***Links-Cocaïn*** $C_{17}H_{21}O_4N$ =

```
CH2—CH——CH.CO2.CH3
 |   N.CH3  CH.O.CO.C6H5
CH2—CH——CH2
```

(*S. 866*). *B.* {Beim Erhitzen . . . . salzsauren Ecgoninmethylesters . . . . (EINHORN, KLEIN, *B.* **21**, 3337}; vgl. BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 47713; *Frdl.* **II**, 514). — Abscheidung aus verdünnten Lösungen durch Rhodanzink: HENRIQUES, D.R.P. 77437; *Frdl.* **IV**, 1206. — 100 Thle. Tetrachlorkohlenstoff lösen bei 17° 18,503 Thle. Cocaïn (SCHINDELMEISER, *Ch. Z.* **25**, 129). Verhalten im Thierkörper: WIECHOWSKI, *A. Pth.* **46**, 155. — Zum Nachweis vgl.: PROELSS, *C.* **1901 II**, 1321. Unterscheidung von α- und β-Eucaïn (Spl. zu Bd. IV, S. 40 u. 46): PARSONS, *Am. Soc.* **23**, 885. Jodometrische Bestimmung für sich oder in Mischung mit Ecgonin (S. 644) und Benzoylecgonin (s. o.): GARSED, COLLIN, *Soc.* **79**, 675.

*Cocaïnchlorhydrat (*S. 866*). $[\alpha]_D$: —71,95° in 2%iger, —69,15° in 8%iger wässeriger Lösung (HÉRISSEY, *C.* **1898 I**, 512). — Cocaïnjodhydrat-Perjodid $C_{17}H_{21}O_4N.HJ.J_2$. *B.* Aus Cocaïnsalzen durch Jod in wässeriger Lösung (G., C., *Soc.* **79**, 675). — Krystalle. Schmelzp.: 161°. — Cocaïnglycerophosphat (vgl. Spl. Bd. I, S. 126) $C_3H_9O_6P.2C_{17}H_{21}O_4N$. Schwer löslich in Wasser. löslich in Alkohol (ADRIAN, TRILLAT, *Bl.* [3] **19**, 686). — $(C_{17}H_{21}O_4N.HCNS)_2.Zn(SCN)_2$. Weisser, voluminöser Niederschlag (H.). — Cocaïnaluminiumcitrat. *Darst.*: RIEDEL, D.R.P. 88436; *Frdl.* **IV**, 1207. — Salicylsaures Cocaïn. Zeigt starke Triboluminescenz (TSCHUGAEW, *B.* **34**, 1824).

Cocaïnbrommethylat $C_{17}H_{21}O_4N.CH_3Br$. *B.* Beim 2-stdg. Erhitzen von Cocaïn (s. o.) mit Methylbromid (Hptw. Bd. I, S. 165) auf 100° (B. & S., D.R.P. 48273; *Frdl.* **II**, 516). — Krystalle aus Alkohol.

*Jodmethylat $C_{17}H_{21}O_4N.CH_3J$ (*S. 866—867*). *B.* {. . . . . (EINHORN, *B.* **21**, 3041}; vgl. B. & S., D.R.P. 48273; *Frdl.* **II**, 516).

Aethylester, Bromäthylester, Propylester und Isobutylester des Benzoylecgonins *sind im Hptw. Bd. III, S. 867, Z. 18—29 v. o. unrichtig unter Rechts-Cocaïn aufgeführt.*

Ein Isomeres des Benzoylecgoninäthylesters $C_{18}H_{23}O_4N$ findet sich im Handelscocaïn und bildet sich bei der technischen Darstellung desselben durch Einwirkung des im angewendeten Methylalkohol als Verunreinigung vorhandenen Aethylalkohols auf Benzoylecgonin (s. o.) (GÜNTHER, *C.* **1899 I**, 848; vgl. dagegen B. & S., *P. C. H.* **40**, 393). — Schmelzp.: 110—111°. Löslich in Wasser 1:2500—3000, in anderen Lösungsmitteln schwerer löslich als Cocaïn (s. o.). Linksdrehend. Wirkt physiologisch wie Cocaïn.

****Rechts-Cocaïn (Isococaïn)*** $C_{17}H_{21}O_4N$ (*S. 867*). *B.* {Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von . . . . (EINHORN, MARQUARDT, ...}; vgl. BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 55338; *Frdl.* **II**, 518).

****Rechts-Benzoylecgonin*** $C_{16}H_{19}O_4N$ (*S. 867*). *B.* Aus Rechts-Ecgonin (vgl. oben) und Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 725) (B. & S., D.R.P. 55338; *Frdl.* **II**, 519).

rac. Cocaïn $C_{17}H_{21}O_4N$ (aus dem oben aufgeführten rac. Ecgonin). Sechsseitige Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 80°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in

Alkohol und Aether (WILLSTÄTTER, BODE, *B.* **34**, 1461). Giebt ebenso wie Rechts-Cocaïn (Hptw. Bd. III, S. 867) ein in Wasser schwer lösliches Nitrat. — Chlorhydrat. Rautenförmige und sechseckige Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 194° (Zersetzung). Wirkt auf die Zunge wie Links-Cocaïn.

S. 868, Z. 21 v. o. hinter 44—45° schalte ein: „(E., F., *B.* **27**, 1882)".

*Phenylacetecgoninmethylester $C_{18}H_{23}O_4N$ (*S. 868*). *B.* {. . . . . (EINHORN, KLEIN, ...}; vgl. BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 47713; *Frdl.* **II**, 515).

*Verbindungen $C_{19}H_{23}O_4N$ (Cinnamyl- und Isatropyl-Cocaïne) (*S. 869*). Ueber Nachweis von Isatropylcocaïn vgl.: B. & S., *P. C. H.* **39**, 141.

m-Oxycocaïn *s. Hptw. Bd. III, S. 868.*

*o-Phtalyldiecgonindimethylester $C_{28}H_{36}O_8N_2$ (*S. 870*). *B.* {. . . . (EINHORN, KLEIN, *B.* **21**, 3338}; vgl. B. & S., D.R.P. 47713; *Frdl.* **II**, 515).

*Anhydroecgonin, Tropencarbonsäure(2) $C_9H_{13}O_2N$ (*S. 870—871*). Constitution

```
                CH2—CH——CH.CO2H
wahrscheinlich:  |    N.CH3  CH
                CH2—CH——CH
```

(vgl. WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **31**, 2659). Wird von Natrium in amylalkoholischer Lösung zu Hydroecgonidin (s. u.) reducirt (W., *B.* **30**, 702, 711; D.R.P. 94175; *C.* **1898** I, 228).

*Anhydroecgoninäthylester $C_{11}H_{17}O_2N = C_9H_{12}NO_2(C_2H_5)$ (*S. 871*). *Darst.* Man kocht 250 g Anhydroecgoninchlorhydrat (bei 120—130° getrocknet) (Hptw. Bd. III, S. 870) mit 750 g absolutem Alkohol und 75 g reiner Schwefelsäure einen Tag unter Rückfluss, destillirt den Alkohol möglichst vollständig ab, nimmt den Rückstand mit dem gleichen Volumen Wasser auf, neutralisirt vorsichtig mit Pottasche und salzt dann mit Pottasche aus (W., *A.* **317**, 234; *B.* **30**, 715). — Kp_{16}: 136—139° (Thermometer im Dampf). Mischbar mit kaltem Wasser, schwer löslich in warmem Wasser.

*Anhydroecgoninäthylesterjodmethylat $C_{11}H_{17}O_2N.CH_3J$ (*S. 871*). {Bei der Destillation mit verdünnter Natronlauge entstehen} Dimethylamin (Spl. Bd. I, S. 598) und δ-Isophenylessigsäure (Spl. Bd. II, S. 832) (W., *A.* **317**, 235).

```
                             CH2—CH——CH.CO.O
                              |          /
Anhydroecgoninmethylbetaïn    |  N(CH3)2  CH
                              |          ||
                             CH2—CH——CH
```

s. Hptw. Bd. II, S. 1132 und Spl. Bd. II, S. 711.

S. 871, Z. 20 v. o. Die Structurformel muss lauten:

```
CH2—CH——CH—CO              CH2—CH——CBr.CO
 |    N(CH3)  CHBr  |    oder    |    N(CH3)  CH.O
CH2—CH——CH—O               CH2—CH——CH2
```

Hydroecgonidin, Dihydroanhydroecgonin, Tropancarbonsäure(2) $C_9H_{15}O_2N$.

```
               CH2—CH——CH.CO2H
Constitution:   |    N.CH3   CH2
               CH2—CH——CH2
```

(WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **31**, 2657). *B.* Aus Anhydroecgonin (s. o.) oder seinem Aethylester (s. o.) durch Reduction mit Natrium in Amylalkohol (W., *B.* **30**, 711; D.R.P. 94175; *Frdl.* **IV**, 1214). — Bleibt beim Verdunsten der wässerigen Lösung als farbloser Syrup zurück, der beim Verreiben mit Essigester und etwas Alkohol weisse Krystalle liefert. Enthält, über H_2SO_4 getrocknet, $^1/_2$ Mol. H_2O, welches bei 105° entweicht. Schmilzt wasserfrei bei 200°. Optisch inactiv. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in warmem Aceton und Essigäther, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung reagirt neutral. Mit Phosphormolybdänsäure entsteht ein gelblicher Niederschlag, mit Pikrinsäure, $HgCl_2$, Jodjodkaliumlösung, Gerbsäure kein Niederschlag. Das Amid liefert mit unterbromigsaurem Kali Isotropylamin (S. 614), das Azid beim Kochen mit Wasser den Diisotropylharnstoff (W., M.). — $C_9H_{15}O_2N.HCl$. Reckteckige Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 234—236°. Sehr leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. — $(C_9H_{15}O_2N)_2H_2PtCl_6$. Orangerothe Prismen aus Wasser oder Täfelchen aus siedendem Alkohol. Krystallisirt mit $1^1/_2$ oder $2H_2O$. — $C_9H_{15}O_2N.HAuCl_4 + 3H_2O$. Mattgelbe Blätter. Schmelzp.: 210—212° (wasserfrei). Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

Hydroecgonidinäthylester $C_{11}H_{19}O_2N = C_9H_{14}NO_2(C_2H_5)$. *B.* Durch Einleiten von trockener Salzsäure in die absolut alkoholische Lösung von Hydroecgonidinchlorhydrat (s. o.) (W., *B.* **30**, 714). — Farbloses, mit Alkohol und Aether mischbares Oel von schwachem basischem Geruch. Kp_{20}: 137—139° (corr.). Löst sich leichter in kaltem als in warmem Wasser. Schwierig verseifbar. Giebt mit Pikrinsäure nur in conc. Lösung ölige Fällung. — $C_{11}H_{19}O_2N.HAuCl_4$. Goldgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 121—122°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Hydroecgonidinchlormethylat $C_{10}H_{18}O_2NCl$. — Goldsalz $C_{10}H_{18}O_2NCl.AuCl_3 + 4H_2O$. *B.* Durch Einwirkung von frisch gefälltem Ag_2O oder Silbercarbonat auf die wässerige Lösung von Hydroecgonidinäthylesterjodmethylat (s. u.), wobei zugleich Verseifung stattfindet, und darauf folgende Fällung mit Goldchlorwasserstoff (W., *B.* **30**, 716). — Kanariengelbes Krystallmehl. Schmelzp.: ca. 255° (Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in siedendem Alkohol.

Hydroecgonidinäthylesterchlormethylat $C_{12}H_{22}O_2NCl$. — Goldsalz $C_{12}H_{22}O_2NCl.AuCl_3$. *B.* Die mit frisch gefälltem AgCl behandelte wässerige Lösung des entsprechenden Jodmethylats (s. u.) wird mit Goldchlorwasserstoffsäure versetzt (W., *B.* **30**, 716). — Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 168—169°. Leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser und kaltem Alkohol.

Hydroecgonidinäthylesterjodmethylat $C_{12}H_{22}O_2NJ = C_7H_{11}(CO_2.C_2H_5) > N(CH_3)_2J$. *B.* Aus Hydroecgonidinäthylester (s. o.) und CH_3J in alkoholischer Lösung (W., *B.* **30**, 715). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 156°. Sehr leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, leicht in Chloroform, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt bei der Spaltung mit Alkalien Methylhydroecgonidinäthylester (s. u.).

Hydroecgonidinamid $C_9H_{16}ON_2 = C_8H_{14}N.CO.NH_2$. *B.* Aus Hydroecgonidinäthylester (s. o.) durch methylalkoholisches Ammoniak (W., M., *B.* **31**, 2660). — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 126—127°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, löslich in Aether.

Hydroecgonidinhydrazid $C_9H_{17}ON_3 = C_8H_{14}N.CO.NH.NH_2$. *B.* Aus Hydroecgonidinäthylester (s. o.) und Hydrazinhydrat (W., M., *B.* **31**, 2665). — Pikrat $C_9H_{17}ON_3.2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 172°. Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Alkohol und Wasser.

„Methylhydroecgonidin"-Aethylester, Dimethylaminocycloheptencarbonsäure-Aethylester $C_{12}H_{21}O_2N$ =

$$\begin{array}{l} CH_2.CH{=\!=\!=}C.CO_2.C_2H_5 \\ | \qquad\qquad\qquad CH_2 \\ CH_2.CH[N(CH_3)_2].CH_2 \end{array}$$

(?). *B.* Aus Hydroecgonidinesterjodmethylat (s. o.) durch kurzes Erwärmen mit Pottaschelösung (Willstätter, *B.* **30**, 717). — Farbloses Oel. Kp_{16}: 156° (corr.). Von stark alkalischer Reaction. Schwer löslich in kaltem, sehr wenig in warmem Wasser. Entfärbt Permanganat in schwefelsaurer Lösung sofort. — $(C_{12}H_{21}O_2N)_2H_2PtCl_6$. Orangerothe Blätter aus warmem Wasser; hellgelbe Blättchen aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 148°.

„Methylhydroecgonidin"-Aethylester-Chlormethylat $C_{13}H_{24}O_2NCl = C_{12}H_{21}O_2N.CH_3Cl$. — $C_{12}H_{21}O_2N.CH_3Cl.AuCl_3 + 2^1/_2H_2O$. *B.* Aus dem entsprechenden Jodmethylat (s. u.) durch succesive Behandlung mit AgCl und $AuCl_3$ (W., *B.* **30**, 718). — Spiesse aus Wasser. Schmelzp.: 153—154°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Wird über H_2SO_4 wasserfrei.

„Methylhydroecgonidin"-Aethylester-Jodmethylat $C_{13}H_{24}O_2NJ = C_7H_{10}(CO_2.C_2H_5).N(CH_3)_3J$. *B.* Man lässt CH_3J auf eine kalte, absolut-ätherische Lösung des „Methylhydroecgonidinesters" (s. o.) so lange einwirken, bis die alkalische Reaction verschwunden ist (W., *B.* **30**, 718). — Rechteckige Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Sehr leicht löslich in Wasser, Chloroform und heissem Alkohol. Wird mit sehr conc. Alkalien in Trimethylamin (Spl. Bd. I, S. 599) und Hydrotropilidencarbonsäure (Spl. Bd. I, S. 217) gespalten.

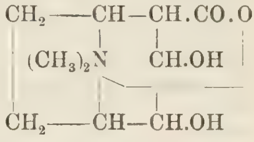
**Dioxyanhydroecgonin* $C_9H_{15}O_4N$ (*S. 871*) erhält die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2{-\!-}CH{-\!-\!-}CH.CO_2H \\ | \qquad\quad N.CH_3 \quad CH.OH \\ CH_2{-\!-}CH{-\!-\!-}CH.OH \end{array},$$

entsprechend der derzeitigen Formel des Anhydroecgonins, und ist besser zu bezeichnen als **Dioxydihydroanhydroecgonin** oder **Tropandiolcarbonsäure**.

Dioxydihydroanhydroecgoninjodmethylat $C_{10}H_{18}O_4NJ = C_9H_{15}O_4N.CH_3J$. *B.* Aus dem Dioxydihydroanhydroecgoninmethylbetaïn (S. 648) und HJ (Willstätter, *B.* **32**, 1638). — Rechteckige Täfelchen vom Zersetzungspunkt 255°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Dioxydihydroanhydroecgoninmethylesterjodmethylat $C_{11}H_{20}O_4NJ = C_{10}H_{17}O_4N.CH_3J$. Vierseitige Prismen aus Alkohol; sechsseitige Tafeln aus Methylalkohol. Schmelzpunkt: 205—206° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser und heissen Alkoholen. Sehr beständig gegen siedendes Wasser und Alkali (W., *B.* **32**, 1638).



Dioxydihydroanhydroecgoninmethylbetaïn $C_{10}H_{17}O_4N$ = *B.* Durch Digeriren des Jodmethylats vom Dioxydihydroanhydroecgoninäthylester mit Silberoxyd (W., *B.* **32**, 1638). — Trapezförmige Tafeln und tetragonale Pyramiden, die sich zwischen 260—270° zersetzen. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in siedendem Alkohol.

***Active Ecgoninsäure, N-Methylpyrrolidon-α-Essigsäure** $C_7H_{11}O_3N$ = CH_2———CH_2 / CO.N(CH_3).CH.CH_2.CO_2H (*S. 872, Z. 18 v. o.*). Ziemlich schwer löslich in siedendem Essigester, sehr wenig in Benzol (Willstätter, Bode, *B.* **34**, 522).

Methylester $C_8H_{13}O_3N = C_7H_{11}NO_3(CH_3)$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung der Säure (s. o.) (W., B., *B.* **34**, 522). — Oel. $Kp_{13,5}$: 275° (uncorr.).

***rac. Ecgoninsäure** $C_7H_{11}O_3N$ = CH_2———CH_2 / CO.N(CH_3).CH.CH_2.CO_2H (*S. 872, Z. 25 v. o.*). *B.* Bei der Oxydation von Tropin (S. 605) mit Chromsäure, neben rac. Tropinsäure (S. 614) und syrupösen Producten (Willstätter, Bode, *B.* **34**, 519). Durch Erhitzen von β-Bromadipinsäure mit Methylamin (Spl. Bd. I, S. 596) in Benzol (W., Hollander, *B.* **34**, 1819). — Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 93—95°. Leicht löslich in Essigester, Aceton, Chloroform und Benzol. — Silbersalz. Nädelchen. Zersetzt sich bei 240°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — Kupfersalz. Smaragdgrüne Prismen (aus Wasser + Aceton). Sehr leicht löslich in Wasser.

II) *Derivate der Säure $CH_2.CH—CH_2$ | NH C(OH).CO_2H | $CH_2.CH—CH_2$ [Nortropanol(3)-carbonsäure(3)] (*S. 872—873*). *α-Cocaïn $C_{17}H_{21}O_4N$ (*S. 873*). Constitution: $CH_2—CH$——CH_2 | N.CH_3 C<$^{O.CO.C_6H_5}_{CO_2.CH_3}$ | $CH_2—CH$——CH_2 (Willstätter, *B.* **31**, 1540).

26. *Colchicin $C_{22}H_{25}O_6N$ (*S. 873—875*). *V.* Frische Blüthen von Colchicum autumnale enthalten 0,1 % Colchicin (Nagelvoort, *C.* **1901** II, 553). — Reaction: Giebt mit einer kalten Lösung von 0,5 g seleniger Säure in 100 g conc. Schwefelsäure citronengelbe Färbung (Mecke, *C.* **1899** II, 684). — Bestimmung: Gordin, Prescott, *C.* **1900** II, 784.

28. *Corydalisalkaloïde (*S. 875—877*). *Darst.* (Gesammtausbeute an Alkaloïden: 5 %.) Man extrahirt die Wurzelknollen von Corydalis cava mit 94%igem Alkohol, destillirt den Alkohol ab, verdünnt den mit Essigsäure stark angesäuerten Extractionsrückstand auf das doppelte Gewicht der angewandten Knollen mit Wasser und filtrirt. Das Filtrat schüttelt man weiter mit dem halben Volumen Aether, alkalisirt mit NH_3 und schüttelt sofort von Neuem bis zur erfolgten Lösung der ausgeschiedenen Alkaloïde. Hierbei bleiben geringe Mengen schwarzes Harz zurück, aus denen etwas eingeschlossenes Bulbocapnin (S. 651) noch gewonnen werden kann. Die vom Aether abgetrennte wässerige, ammoniakalische Lösung enthält das in Aether unlösliche Corytuberin (S. 650) (Gewinnung durch Eindampfen zur Syrupconsistenz und Schütteln mit NH_3 und Chloroform). Aus den ätherischen Ausschüttelungen krystallisirt theils freiwillig, theils durch Concentriren ein Alkaloïdgemisch (Schmelzp.: 160—180°), welches durch Auskochen mit zur Lösung ungenügenden Mengen Alkohol in die krystallinischen Basen Corydalin (S. 649), Bulbocapnin, Corycavin (S. 651), Corybulbin (S. 651) zerlegt wird. Die syrupartigen Mutterlaugen geben beim freiwilligen Verdunsten noch reichlich Corydalin. Das zuletzt übrig bleibende, nicht mehr krystallinische Basengemisch wird schliesslich einer umständlichen, fractionirten Salzbildung (HBr-, HCl-, Rhodan-Salze) unterworfen, wodurch ausser weiteren Mengen der schon genannten krystallinischen Basen noch Isocorybulbin (S. 651), Coryca-

vamin (S. 651), Corydin (S. 651) und eine vom Corydalin verschiedene Base vom Schmelzpunkt: 135° erhalten wird (GADAMER, *Ar.* **240**, 21).

Die Alkaloïde sind mehr oder weniger starke Basen, welche zum Theil mit alkoholischer Jodlösung unter Aboxydation von 4 H-Atomen in berberinartige Verbindungen übergehen (G., *Ar.* **240**, 26).

***Corydalin** (Methyläther des Corybulbins, s. S. 651) $C_{22}H_{27}O_4N$ (*S. 875—876*). Constitution: (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **81**, 145).

*Actives Corydalin (*S. 875—876*). *B.* Aus Corybulbin beim Kochen mit CH_3J und Kaliumhydroxyd in Methylalkohol (D., L., PALIATSEAS, *Soc.* **79**, 89). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 135°. D^{20}_4: 0,7961. $[\alpha]_D^{20}$: + 317,1 (c = 0,7251). Vergebliche Versuche zur Inactivirung: GADAMAR, WAGNER, *Ar.* **240**, 34. Liefert durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure eine Base $C_{18}H_{19}O_4N$ (S. 651). Durch Oxydation mittels Permanganatlösung entstehen Corydaldin (s. Spl. Bd. II, S. 1035), Hemipinsäure (Spl. Bd. II, S. 1159) und m-Hemipinsäure (Spl. Bd. II, S. 1162) (D., L., *Soc.* **75**, 670). Corydalin wird durch warme, verdünnte Salpetersäure zunächst zu Dehydrocorydalin (s. u.), dann zu Corydinsäure (S. 650) oxydirt (D., MARSDEN, *Soc.* **71**, 657). Durch conc. Salpetersäure entsteht 2-Methylpyridintricarbonsäure(3,4,6 oder 4,5,6) (Spl. zu Bd. IV, S. 180) (D., L., *Soc.* **81**, 151). — *Cor.HCl. Krystallisirt aus 96%igem Alkohol mit $1 C_2H_5OH$, aus Wasser mit $2 H_2O$ (MARTINDALE, *Ar.* **236**, 215). — $*(Cor.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 227° (M.). — $Cor.H_2SO_4 + 4 H_2O$. Säulenförmige Krystalle (MART.). — $*Cor.HNO_3$. Schwer löslich in heissem, sehr wenig in kaltem Wasser (D., MARSDEN, *Soc.* **71**, 658). — Cor.HCNS. Schmelzp.: 208°. Färbt sich an der Luft grünlich (MART.).

S. 876, Z. 10 v. o. statt: „Corydalin“ lies: „Corydaldin“.

Corydalinsulfonsäure $C_{22}H_{26}(SO_3H)O_4N$. *B.* Durch Stehen von Corydalin (s. o.) mit conc. Schwefelsäure (G., W., *Ar.* **240**, 35). — Weisse Schuppen aus Alkohol. Schmelzpunkt: über 260°. Schwer löslich in Wasser. Rechtsdrehend.

***Corydalinsäure** (*S. 876*) *ist saures m-hemipinsaures Ammonium* (vgl. Spl. Bd. II, S. 1162), *daher hier zu streichen* (vgl. D., L., *Soc.* **75**, 672; vgl. auch MART., *Ar.* **236**, 245.

***Dehydrocorydalin** $C_{22}H_{23}O_4N + 4 H_2O$ (*S. 876*). Constitution: (D., L., *Soc.* **81**, 145). *B.* Aus Corydalin (s. o.) beim Erhitzen mit sehr verdünnter Salpetersäure, auch beim Kochen mit Wasser und feuchtem Silberoxyd (D., MARSDEN, *Soc.* **71**, 659). — Hellgelbe, prismatische Nadeln. Schmelzpunkt: 118—120°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen der Base und ihrer Salze sind gelb und färben blaues Lackmuspapier tief grün. Bei der Reduction durch Zink und HCl entsteht inactives Corydalin (s. u.), zuweilen entsteht daneben rac. Corydalin (S. 650) (G., ZIEGENBEIN, *Ar.* **240**, 42). — Salze: $*(Dehydrocor)_2H_2PtCl_6$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Erweicht bei 178°, schmilzt bei 220° (D., MARSDEN). — $Dehydrocor.HBr + Br_2$. Entsteht bei Einwirkung von alkoholischer Bromlösung auf Corydalin in warmer, absolut-alkoholischer Lösung. Gelbe Krystallmasse. Geht beim Kochen mit Alkohol in bromwasserstoffsaures Dehydrocorydalin (Hptw. Bd. III, S. 876) über (MART., *Ar.* **236**, 238). — $*Dehydrocor.HJ + 2 H_2O$. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure (MART., *Ar.* **236**, 221). — Dehydrocorydalinwasserstoffhexasulfid $(Dehydrocor.)_2H_2S_6$. Aus dem Hydrojodid und gelbem Schwefelammon in alkoholischer Lösung (MART., *Ar.* **236**, 236). Braune, glänzende Nadeln. — $Dehydrocor.HNO_3$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 237°. Leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in Salpetersäure (D., MARSDEN). — Chloroformverbindung $Dehydrocor. + CHCl_3$. Fast farblose Tafeln. Schmelzp.: 154°. Sehr wenig löslich in Wasser und heissem Alkohol, löslich in Benzol (D., MARS.).

***Isocorydalin** (inactives Corydalin) $C_{22}H_{27}O_4N$ (*S. 877*). *Darst.* Durch Reduction von Dehydrocorydalinhydrojodid (s. o.) in verdünnter, wässeriger, schwefelsaurer Lösung mit Zink, Ausfällen der Base durch starke, kalte Ammoniakflüssigkeit und Umkrystallisiren aus Alkohol (MARTINDALE, *Ar.* **236**, 224; vgl. WAGNER. *Ar.* **240**, 36). — Geschmacklos, und lichtbeständiger als natürliches Corydalin (s. o.). Optisch inactiv. Lässt sich weder

mit Weinsäure noch mit o-Bromcamphersulfonsäure in active Componenten spalten (GADAMER, W., *Ar.* **240**, 37). — Salze: M., *Ar.* **236**, 224. Krystallisiren leichter und besser als die Salze des natürlichen Corydalins. — $C_{22}H_{27}O_4N.HCl + 2H_2O$. Lichtbrechende, an der Luft verwitternde Prismen. Schmelzp.: 230—240° (bei 100° getrocknet). — $(C_{22}H_{27}O_4N.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 230°. — $C_{22}H_{27}O_4N.HBr$. Schmelzp.: 200° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{22}H_{27}O_4N.HNO_3$. Nadeln. — $C_{22}H_{27}O_4N.H_2SO_4 + 2H_2O$. Säulenförmige Krystalle. — $C_{22}H_{27}O_4N.HCNS$. Schmelzp.: 205°. Färbt sich an der Luft und am Licht grünlich.

Isocorydalinmethylchlorid $C_{22}H_{27}O_4N.CH_3Cl$. *B.* Durch Behandeln von Isocorydalinjodmethylat (s. u.) mit AgCl (M., *Ar.* **236**. 230). — Gelbliche Nadeln. — $(C_{22}H_{27}O_4N.CH_3Cl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 222°. — $C_{22}H_{27}O_4N.CH_3Cl.AuCl_3$. Dunkelrothe Krystalle. Schmelzp.: 170—172°.

Isocorydalinjodmethylat $C_{22}H_{27}O_4N.CH_3J$. *B.* Durch zweistündiges Erhitzen von Isocorydalin (s. o.) mit überschüssigem CH_3J auf dem Wasserbade unter Druck (M., *Ar.* **236**, 229). — Säulenförmige Krystalle. Schmelzp.: 185°.

Methylisocorydalin $C_{23}H_{29}O_4N = C_{22}H_{26}(CH_3)O_4N$. *B.* Durch Behandlung einer Lösung von Isocorydalinmethylchlorid (s. u.) mit starker Natronlauge (M., *Ar.* **236**, 231). — Durchsichtige Krystalle. Schmelzp.: 224° (unter Zersetzung). — $C_{23}H_{29}O_4N.HCl + 3H_2O$. — $(C_{23}H_{29}O_4N.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 220°. — $C_{23}H_{29}O_3N.HCl.AuCl_3$. Schmelzpunkt: 205°.

rac. Corydalin $C_{22}H_{27}O_4N$. *B.* Entsteht zuweilen bei der Darstellung des Isocorydalins (S. 649) aus Dehydrocorydalinhydrojodid durch Reduction mit Zink und Schwefelsäure (GADAMER, ZIEGENBEIN, *Ar.* **240**, 48). — Undurchsichtige Krusten. Schmelzp.: 158—159°. Lässt sich mit Bromcamphersulfonsäure in einen rechtsdrehenden und einen linksdrehenden Theil zerlegen.

Corydinsäure $C_{18}H_{17}O_6N + {}^1/_2H_2O$. Constitution: (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **81**, 148). *B.* Bei längerer Behandlung von Corydalin (S. 649) mit verdünnter Salpetersäure (D., MARSDEN, *Soc.* **71**, 661). — Gelbe Blättchen oder deutliche Krystalle von rhomboëdrischem Habitus. Schmelzp.: 218°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Die Lösungen sind gelb. Enthält zwei Methoxylgruppen. Durch Oxydation mit Permanganat werden Corydilinsäure, m-Hemipinsäure (Spl. Bd. II, S. 1162), 2-Methylpyridintricarbonsäure(3,4,6 oder 4,5,6) (Spl. zu Bd. IV, S. 180) und eine zweibasische Säure $C_{12}H_9N(O.CH_3)_2(CO_2H)_2$ (s. u.) erhalten. — $K.C_{18}H_{16}O_6N$. Farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt gegen Lackmus oder Phenolphtaleïn neutral. — $Ag_2.C_{18}H_{15}O_6N$. Gelatinöser, gelber Niederschlag.

C.CO₂H; C; C.CO₂H; CH; C; C.CH₃ ?; CH₃.O.C; C; N; CH₃.O.C; C; CH₂; CH; CH₂

Säure $C_{16}H_{17}O_6N = C_{12}H_9N(O.CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus Corydinsäure (s. o.) durch Oxydation mit $KMnO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur (D., L., *Soc.* **81**, 156). — Gelbe Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 212—215°. — Das saure und das neutrale Silbersalz sind wenig löslich.

Corydilinsäure $C_{17}H_{15}O_8N = C_{12}H_6N(O.CH_3)_2(CO_2H)_3$ (zur Benennung vgl. D., L., *Soc.* **81**, 146). Constitution: (D., L., *Soc.* **81**, 149). *B.* Bei der Oxydation von Corydinsäure (s. o.) mit Permanganat (D., M., *Soc.* **71**, 663). — Nadeln. Schmelzp.: 228°. Schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung erfolgt Aufspaltung in m-Hemipinsäure (Spl. Bd. II, S. 1162) und 2-Methylpyridintricarbonsäure (3,4,6 oder 4,5,6) (Spl. zu Bd. IV, S. 180) (D., L.). Enthält zwei Methoxylgruppen. — Chlorhydrat. Grünlich gelbe Krystalle, welche sich aus der mit HCl neutralisirten alkalischen Lösung der Säure beim Stehen abscheiden. Sehr unbeständig. Wird schon durch Wasser zersetzt (D., L.). — $Ag_3.C_{17}H_{12}O_8N$. Weisser Niederschlag.

C.CO₂H; C; C.CO₂H; CH; C; C.CH₃ ?; CH₃.O.C; C; NH; CH₃.O.C; C.CO₂H; CH

Säure $C_{16}H_{13}O_6N + 2H_2O = C_{14}H_9N(OH)_2(CO_2H)_2 + 2H_2O$. *B.* Aus Corydinsäure (s. o.) bei Behandlung mit HJ (DOBBIE, MARSDEN, *Soc.* **71**, 662). — Gelbe Flitter. Schmelzp.: 281°. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $Pb.C_{16}H_{11}O_6N$. Scharlachrother Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

***Corytuberin** (*S. 877*) $C_{19}H_{23}O_4N + 5H_2O = C_{17}H_{15}(OH)_2(O.CH_3)_2N + 5H_2O$ (vgl. WAGNER, *Ar.* **240**, 103). *Darst.* Verbleibt in Folge seiner Unlöslichkeit in Aether, in

den von der Ausätherung der löslichen Corydalisbasen zurückbleibenden Extracten, aus denen es durch Behandlung mit Ammoniak und Chloroform gewonnen wird (vgl. S. 648) (GADAMER, *Ar.* **240**, 101). — Weisse Blättchen mit Krystallwasser (aus Wasser und Alkohol). Schmelzp.: 240°. Unlöslich in Chloroform und Benzol, sehr leicht löslich in Alkalien. $[\alpha]_D^{20}$: + 282,65° (0,0398 g in 20,1247 ccm Alkohol). Fluorescirt in alkoholischer Lösung violett. — Conc. Salpetersäure färbt roth, ERDMANN's Reagens grün, dann blauviolett. — Salze: Wenig beständig (HCl-Salz ausgenommen) wegen der schwach basischen Eigenschaften des Alkaloïds. — *$C_{19}H_{23}O_4N.HCl$. Farblose Krystalle. $[\alpha]_D^{20}$: + 167,7° (in 1,99%iger, wässeriger Lösung). — $(C_{19}H_{23}O_4N)_2H_2PtCl_6 + 3H_2O$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{19}H_{23}O_4N.HBr$. — $(C_{19}H_{23}O_4N)_2H_2SO_4 + 4H_2O$.

Diacetylcorytuberin $C_{23}H_{27}O_6N + C_2H_6O = C_{19}H_{21}O_4N(C_2H_3O)_2 + C_2H_5OH$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Corytuberin (s. o.) (GADAMER, *Ar.* **240**, 109). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 72°. — $[C_{19}H_{21}O_4N(C_2H_3O)_2]_2H_2PtCl_6$. Rothgelber Niederschlag. — Goldsalz. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 195—196°.

***Bulbocapnin** $C_{19}H_{19}O_4N$ (*S. 877*). Enthält Methyl an N gebunden (HERZIG, MEYER, *M.* **18**, 386).

***Corycavin** $C_{23}H_{23}O_6N$ (*S. 877*). *Darst.*: s. S. 648. — Rhombische Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 215—216°. Inactiv (GADAMER, *Ar.* **240**, 82). Indifferent gegen Jod. Enthält keine Methoxylgruppen.

S. 877, Z. 31 v. o. füge hinzu: „Zersetzt sich bei 218°".

***Corybulbin** $C_{21}H_{25}O_4N$ (*S. 877*). $[\alpha]_D^{20}$: + 303,3° (0,3516 g in 25 ccm Chloroform) (GADAMER, BRUNS, *Ar.* **239**, 41). Geht durch Einwirkung von Jod in Dehydrocorybulbin (s. u.) über. Durch Methylirung entsteht Corydalin (S. 649), durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure die Base $C_{18}H_{19}O_4N$ (s. u.) (DOBBIE, LAUDER, PALIATSEAS, *Soc.* **79**, 87).

Verbindung $C_{18}H_{19}O_4N = C_{18}H_{15}(OH)_4N$. *B.* Sowohl aus Corybulbin (s. o.) als auch aus Corydalin (S. 649) beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D., L., P., *Soc.* **79**, 89). — $C_{18}H_{19}O_4N.HJ$. Gelbe Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 270°.

Acetylcorybulbin $C_{23}H_{27}O_5N$. *B.* Beim Kochen des Corybulbins (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (DOBBIE, LAUDER, PALIATSEAS, *Soc.* **79**, 88). — Farblose Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 160°.

Dehydrocorybulbin $C_{21}H_{21}O_4N$. *B.* Durch Einwirkung von Jod auf Corybulbin (s. o.) analog der Darstellung von Dehydrocorydalin (Hptw. Bd. III, S. 876); an Stelle von Natriumthiosulfat verwendet man besser wässerige schweflige Säure (GADAMER, BRUNS, *Ar.* **239**, 42). — $C_{21}H_{21}O_4N.HCl.AuCl_3$. Braunrothe Nadeln. Schmelzp.: 194—195°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. — $C_{21}H_{21}O_4N.HJ + H_2O$ (aus siedendem Alkohol). Gelbe Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser.

Isocorybulbin $C_{21}H_{25}O_4N$. *Darst.*: vgl. S. 648 (GADAMER, ZIEGENBEIN, *Ar.* **240**, 50). — Weisse, voluminöse, sehr lichtempfindliche Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 179—180°. $[\alpha]_D^{20}$: + 299,8° (in Chloroform, 0,26 g in 24,9446 ccm). Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Sehr ähnlich dem Corybulbin (s. o.). Hat drei Methoxylgruppen. Mit alkoholischer Jodlösung entsteht eine berberinartige Verbindung.

Corydin $C_{21}H_{23}O_4N = C_{18}H_{13}N(OH)(O.CH_3)_3$; vielleicht auch $C_{21}H_{25}O_4N$. *Darst.*: s. S. 648—649. Wird aus den am stärksten basischen Antheilen der amorphen Corydalisalkaloïde gewonnen (GADAMER, *Ar.* **240**, 94). — Krystalle (aus absolutem Aether). Schmelzpunkt: 129—130°. $[\alpha]_D^{20}$: + 204,33° (in Chloroform, 0,3888 g in 24,9446 ccm). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Essigäther. Conc. Salpetersäure färbt roth. — $C_{21}H_{23}O_4N.HCl$. Sehr wenig löslich in Wasser. — Gold- und Platin-Salz zersetzen sich bei ihrer Darstellung in Folge der stark reducirenden Eigenschaften der Base. — $C_{21}H_{23}O_4N.HBr$. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{21}H_{23}O_4N.HNO_3$. Schwer lösliche Nadeln.

Actives Corycavamin $C_{21}H_{21}O_5N$. *Darst.*: s. S. 648—649. Wird aus dem Gemisch der amorphen, von krystallinischen Basen befreiten Corydalisalkaloïde durch sein sehr wenig lösliches Rhodansalz isolirt; die aus dem Rhodanid (mit NH_3) abgeschiedene Base wird durch Ueberführung in ihr Nitrat und Umkrystallisiren desselben aus siedendem Wasser gereinigt (GADAMER, *Ar.* **240**, 83). — Rhombische Säulen. Schmelzp.: 149°. $[\alpha]_D^{20}$: + 166,6° (in Chloroform, 0,5563 g in 24,9446 ccm). Hat keine Methoxylgruppen. Wird durch Essigsäureanhydrid oder durch Erhitzen inactivirt. — $C_{21}H_{21}O_5N.HCl$. Ziemlich leicht lösliche Nadeln. — $(C_{21}H_{21}O_5N)_2H_2PtCl_6$. Amorphes, helles Pulver (Krystallwasserhaltig?). —

$C_{21}H_{21}O_5N.HAuCl_4$. Gelbliches Pulver (aus Alkohol mit $2H_2O$?). — $C_{21}H_{21}O_5N.HBr$. Schwer lösliche Nadeln. — $C_{21}H_{21}O_5N.HJ$. Sehr wenig lösliche, gelbliche Nadeln. — $C_{21}H_{21}O_5N.HNO_3$. Sehr wenig lösliche Nadeln. — $(C_{21}H_{21}O_5N)_2H_2SO_4 + 6H_2O$. Nadeln.

Inactives Corycavamin $C_{21}H_{21}O_5N$. *B.* Durch kurzes Erhitzen des activen Corycavamins (S. 651) (Gadamer, *Ar.* **240**, 90). Schmelzp.: 216—217°. Inactiv. — Chlorhydrat. Tafeln (aus Wasser). Wasserfrei.

30. *Curarealkaloïde (*S. 877*).

Curin $C_{18}H_{19}O_3N$. *V.* Im Tubocurare (Boehm, *Ar.* **235**, 663). — *Darst.* Man zieht Curare mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure oder 50%igem Alkohol aus und fällt das Curin aus diesen Auszügen durch Ammoniak (B., *Ar.* **235**, 663). — Weisse, seideglänzende Prismen aus Benzol, 1 Mol. Krystallbenzol enthaltend, vom Schmelzp.: 161°; aus Methylalkohol Krystalle vom Schmelzp.: 212°; aus Alkohol Krystalle mit 1 Mol. Alkohol und dem Schmelzp.: 159—163°. Krystall-Benzol und -Alkohol entweichen bei 180° im Wasserstoffstrome. Schwer löslich in absolutem Alkohol, Benzol und Methylalkohol, leicht in verdünntem Alkohol und Chloroform, löslich in Aetzalkali. Mit Vanadinschwefelsäure entsteht zunächst kohlschwarze, dann hellzwiebelrothe Färbung. Enthält eine Methoxylgruppe. Giebt mit CH_3J und KOH einen Methyläther (nicht krystallisirt), welcher mit conc. Schwefelsäure prachtvolle Violettfärbung liefert. Bei der Kalischmelze liefert es Protokatechusäure (Spl. Bd. II, S. 1027), bei der Zinkstaubdestillation neben einem Chinolinderivat (Para-Chinanisol?) hauptsächlich Trimethylamin (Spl. Bd. I, S. 599). — $(C_{18}H_{19}O_3N.HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbes, amorphes Pulver.

Curinjodmethylat $C_{18}H_{19}O_3N.CH_3J$. *B.* Aus Curin (s. o.), CH_3J und wenig Methylalkohol durch 2-stdg. Erhitzen auf 100° (B., *Ar.* **235**, 666). — Hellgelbe Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 252—253°. — Liefert beim Behandeln mit AgCl das Chlormethylat in rhombischen Tafeln.

Tubocurarin $C_{19}H_{21}O_4N$. *V.* Im Tubocurare (Boehm, *Ar.* **235**, 668). — *Darst.* Die Filtrate vom Curin (s. o.) werden bis zur Consistenz eines dünnen Syrups eingeengt, aus dem nun Quercit (Spl. Bd. I, S. 104) auskrystallisirt; nach möglichster Abscheidung des Quercits wird das Curarin durch alkoholische Sublimatlösung gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt (B.). — Das Hydrochlorid bildet eine amorphe, röthlichgelbe Masse. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Färbt sich mit Vitriolöl schmutzig-braun. Giebt mit Vanadinschwefelsäure dieselbe Reaction wie Curin. Enthält eine Methoxylgruppe. — $(C_{19}H_{22}O_4NCl)_2PtCl_4$. Hellgelbes, amorphes Pulver. — $C_{19}H_{22}O_4NJ$. Amorphe, rothgelbe Lamellen (aus Methylalkohol).

Curarin (vgl. auch Boehm, *J.* **1887**, 2219) $C_{19}H_{24}ON_2$. *V.* Im Calebassencurare aus Strychnos toxifera Benth. (B., *Ar.* **235**, 673; vgl. B., *C.* **1897** II, 1078). — *Darst.* Man zieht das Curare mit Wasser und dann mit verdünnter Schwefelsäure aus und fällt die Auszüge mit Platinchloridlösung; der Niederschlag wird dann in heissem absoluten Alkohol in der Hitze durch H_2S zersetzt (B.). — Das Chlorhydrat bildet harte, granatrothe Lamellen aus Chloroform. Zersetzt sich über 150°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol und alkoholhaltigem Chloroform, unlöslich in Aether, Petroleumäther, Aceton und reinem Chloroform. Giebt mit conc. Schwefelsäure blauviolette, mit Vanadinschwefelsäure dunkelveilchenblaue Färbung. Optisch inactiv. Conc. Salpetersäure färbt blutroth, Metaphosphorsäure trübt die wässerige Lösung nur schwach. — $C_{19}H_{25}ON_2J$. — $(C_{19}H_{25}ON_2Cl)_2PtCl_4$. Amorphes, wenig gefärbtes, beim Reiben stark elektrisches Pulver. Zersetzt sich bei 100° allmählich.

Protocurin $C_{20}H_{23}O_3N$?. *V.* Im Topfcurare (Curare aus Strychnos castelnäa Wedd.) (Boehm, *Ar.* **235**, 679; *C.* **1897** II, 1079). — *Darst.* Die alkoholischen Auszüge des Curare werden nach Zusatz von Ammoniak mit Aether ausgeschüttelt, die Rückstände der Aetherausschüttelungen mit Methylalkohol ausgekocht. Aus der methylalkoholischen Lösung krystallisirt zunächst das Protocurin, in der Mutterlauge bleibt Protocuridin (s. u.) (B.). — Farblose Nadeln aus Methylalkohol. Bräunt sich bei 160°. Schmelzp.: 306° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Chloroform, Alkohol und Methylalkohol, leicht in verdünnten Säuren. Giebt keine charakteristischen Farbenreactionen. Giebt mit Metaphosphorsäure in wässeriger Lösung einen voluminösen Niederschlag. Besitzt schwache Curarewirkung. — Sulfat. Farblose, rhombische Tafeln.

Protocuridin $C_{19}H_{21}O_3N$?. *V.* Im Topfcurare (Boehm, *Ar.* **235**, 680; *C.* **1897** II, 1079). — *Darst.* Aus den Mutterlaugen von Protocurin (s. o.) (B.). — Farblose, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 274—276°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich

in verdünnten Säuren. Giebt keine charakteristischen Farbenreactionen. Wird durch Metaphosphorsäure gefällt. Ungiftig.

Protocurarin $C_{19}H_{23}O_2N$. *V.* Im Topfcurare (BOEHM, *Ar.* **235**, 680). — *B.* Man fällt die von Protocurin und Protocuridin (S. 652) befreiten alkoholischen Auszüge mit alkoholischer Sublimatlösung und zersetzt den Niederschlag mit H_2S (B.). — Das Chlorhydrat ist ein amorphes, mattrothes Pulver. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol und alkoholhaltigem Chloroform. Mit Vitriolöl entsteht eine Braunfärbung, die auf Zusatz einer Spur $K_2Cr_2O_7$ in Violett übergeht. Vanadinschwefelsäure giebt rothviolette Färbung. — $(C_{19}H_{24}O_2NCl)_2PtCl_4$. — $C_{19}H_{24}O_2NJ$.

31. *Cuskoalkaloïde (*S. 877—878*).

S. 878, Z. 6 v. o. statt: „92—84°" lies: „92—94°".

3) ***Cuskhygrin** $C_{13}H_{24}ON_2$ (*S. 878*). Erstarrt beim Zusatz von ca. 20% Wasser zu einem Hydrat (s. u.) (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* **30**, 1114).

Cuskhygrinhydrat $C_{13}H_{24}ON_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 40—41°. Löslich in Aether und Benzol unter Abscheidung von Wassertropfen. Verliert beim Erhitzen auf 120—130° oder beim Stehen über KOH das Wasser und verwandelt sich wieder in flüssiges Cuskhygrin. Zieht CO_2 unter Bildung eines Carbonats an (L., G., *B.* **30**, 1114).

S. 878, Z. 29 v. o. statt: „$C_{13}H_{24}N_2O.HCl$" lies: „$C_{13}H_{24}N_2O.2HCl$".

31a. Cynoglossine *s. S. 623.*

32. *Cytisin $C_{11}H_{14}ON_2$ (*S. 878—879*).

V. In den Samen vieler Papilionaceen, namentlich in Cytisus- (Cyt. laburn. 1,56%), Baptisia- (B. austral. 1,56%), Gluista- (G. monosperm. 1,87%), Ulex- (U. europ. 1,03%) und Sophora-Arten (PLUGGE, RAUWERDA, *Ar.* **234**, 685; *C.* **1897** I, 420; vgl. R., *C.* **1898** I, 260). In der Wurzel von Baptisia tinctoria (GORTER, *Ar.* **235**, 329). In dem Samen von Anagyris foetida (KLOSTERMANN, *C.* **1899** I, 1130). — Rhombisch-hemiëdrische Krystalle (v. CALKER, *Ar.* **238**, 478; *Z. Kr.* **35**, 274). Schmelzpunkt: 152—153° (KL.). Löslichkeit in Wasser von 16° 1 : 1,28, in absolutem Alkohol von 8° 1 : 3,32, in Benzol von 17° 1 : 30,41 (R., *Ar.* **238**, 480). $[\alpha]_D^{12}$ in Wasser: —119° 10′ für c = 2, —127° 4′ für c = 25, —111° 22′ für c = 50 (R.). Bei der Einwirkung von H_2O_2 entsteht Oxycytisin (S. 655). Durch Erwärmen mit conc. Salpetersäure entsteht Nitronitrosocytisin (S. 654). Wird von HJ + P oberhalb 200° zu einer Base $C_{11}H_{11}ON$ (s. u.) und anderen Producten reducirt (FREUND, FRIEDMANN, *B.* **34**, 605). Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure weder gespalten noch reducirt. Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 160°. Reagirt nicht mit Chinolin bei 140° (LAMMERS, *A.* **235**, 395). — Nachweis: Nitrobenzol, welches einen Tropfen Dinitrothiophen enthält, färbt das Cytisin oder seine Salze violettroth (R., *Ar.* **238**, 477 Anm.). — $C_{11}H_{14}ON_2.HCl.3HgCl_2 + H_2O$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 124—125° (KL., *C.* **1899** I, 1130). — *$C_{11}H_{14}ON_2.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 220° (KL.). — *$C_{11}H_{14}ON_2.HNO_3 + H_2O$. $[\alpha]_D$: —81° 29′ (p = 3,5112) (KL.).

Base $C_{11}H_{11}ON$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von Cytisin mit rauchender Jodwasserstoffsäure + Phosphor auf 225°, neben anderen Producten (FR., FR., *B.* **34**, 617). — Nadeln aus Alkohol, die bei 182° sintern und bei 187° geschmolzen sind. Fast unlöslich in verdünnten Säuren.

***Methylcytisin** $C_{12}H_{16}ON_2$ (*S. 879, Z. 6 v. o.*). Langgestreckte, rhombisch-hemiëdrische (v. CALKER, *Ar.* **238**, 482; *Z. Kr.* **35**, 275) Krystalle aus Alkohol; tafelförmige, rhombische (v. C.) Krystalle mit $2H_2O$ aus Wasser. Löslichkeit in verschiedenen Mitteln und optisches Drehungsvermögen: R., *Ar.* **238**, 484. Giebt beim Bromiren in kalter, absolut alkoholischer Lösung ein rothes Perbromid, welches beim Erwärmen mit Wasser und Alkohol in Dibrom-Methylcytisinhydrobromid (S. 654) übergeht (LAMMERS, *Ar.* **235**, 390).

Secund.-Butylcytisinplatinchlorid $C_{15}H_{22}ON_2.H_2PtCl_6 = C_{11}H_{13}(C_4H_9)ON_2.H_2PtCl_6$. Krystallisirt mit $3H_2O$ bezw. $1^1/_2 H_2O$ (LITTERSCHEID, *Ar.* **238**, 225).

Isobutylcytisinplatinchlorid $C_{15}H_{22}ON_2.H_2PtCl_6 + 1^1/_2 H_2O$. Dunkelrothe Nadeln (LI., *Ar.* **238**, 221).

Cetylcytisin. *B.* Man erhitzt Cytisin mit überschüssigem Cetyljodid (Spl. Bd. I, S. 55) einige Stunden in geschlossenem Gefässe im Wasserbade (RAUWERDA, *Ar.* **238**, 486). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 55—56°. Löslich in Chloroform, absolutem Alkohol und $CH_3.OH$, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^8$ in Chloroform (c = 5): 112°.

Methylendicytisin $C_{23}H_{28}O_2N_4 = CH_2(C_{11}H_{13}ON_2)_2$. *B.* Aus Cytisin und Formaldehyd in wässeriger Lösung (FREUND, FRIEDMANN, *B.* **34**, 618). — Krystalle (aus Toluol oder wenig Wasser). Schmelzp.: 212°. Aeusserst leicht löslich in Wasser.

Cytisinphenylthioharnstoff $C_{18}H_{19}ON_3S = C_6H_5.NH.CS.N < C_{11}H_{13}ON$. *B.* Fällt auf Zusatz von überschüssigem Phenylsenföl zu einer conc. Lösung von Cytisin in absolutem Alkohol quantitativ aus (LITTERSCHEID, *Ar.* **238**, 231). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 254°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und siedendem Wasser, löslich in siedendem Aceton. Hat schwach basische Eigenschaften und giebt mit Au-, Pt- und Hg-Chlorid Niederschläge. Zerfällt mit conc. Salzsäure theilweise in seine Componenten.

Dichlorcytisin $C_{11}H_{12}ON_2Cl_2$. *B.* Man behandelt den durch Einwirkung von Chlor auf wässerige Cytisinlösung entstandenen weissen Körper mit KOH und schüttelt die alkalische Lösung mit Chloroform aus; die erhaltene braune Masse giebt mit 25%iger Bromwasserstoffsäure ein orangerothes Perbromid (?), welches beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol in bromwasserstoffsaures Dichlorcytisin übergeht (LAMMERS, *Ar.* **235**, 394). — $C_{11}H_{12}ON_2Cl_2.HCl$. Weisse Nadeln. — $(C_{11}H_{12}ON_2Cl_2)_2H_2PtCl_6$. Orangegelbe Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser. — $C_{11}H_{12}ON_2Cl_2.HAuCl_4$. Rothe Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser. — $C_{11}H_{12}ON_2.HBr$. Nadeln. Sehr leicht löslich in heissem Wasser.

Monobromcytisin $C_{11}H_{13}ON_2Br$. *B.* Aus Dibromcytisin (s. u.) durch Reduction mit Zink und Essigsäure. Die freie Base ist nicht krystallinisch erhalten (LAMMERS, *Ar.* **235**, 380). — Wird von siedender alkoholischer Kalilauge nicht entbromt. $AgNO_3$ spaltet kein Brom ab. — $C_{11}H_{13}ON_2Br.HCl + 2H_2O$. Weisse Säulen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $(C_{11}H_{13}ON_2Br)_2H_2PtCl_6 + H_2O$. Nadeln. — $(C_{11}H_{13}ON_2Br)HAuCl_4$. Orangerothe Krystalle. Schmelzpunkt: 217°. — $2(C_{11}H_{13}ON_2Br.HBr) + 3H_2O$. Farblose Säulen. — $C_{11}H_{13}ON_2Br.HNO_3 + H_2O$. Weisse Säulen. — Tartrat $C_{11}H_{13}ON_2Br.C_4H_6O_6$. Farblose Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Monobrom-Methylcytisin $C_{12}H_{15}ON_2Br$. *B.* Das Jodhydrat entsteht aus Monobromcytisin (s. o.) und CH_3J auf dem Wasserbade (L., *Ar.* **235**, 384). — $(C_{12}H_{15}ON_2Br.HCl)_2PtCl_4$. Braunrothe Blättchen. — $C_{12}H_{16}ON_2BrCl.AuCl_3$. Goldgelbe Krystalle. — $C_{12}H_{15}ON_2Br.HJ$. Weisse Nadeln (aus Wasser und etwas SO_2).

* **Dibromcytisin** $C_{11}H_{12}ON_2Br_2 + 3H_2O$ (*S. 879*). Wird durch 4%iges Natriumamalgam in wässeriger Lösung oder durch Zink und Schwefelsäure zu Cytisin reducirt, während Zink und Eisessig zu Monobromcytisin (s. o.) reduciren. Wird von siedender alkoholischer Kalilauge nicht entbromt (L., *Ar.* **235**, 375).

*S. 879, Z. 25 v. o. statt: „Privatmittheilung“ lies: „Ar. **232**, 167“.*

Dibrom-Methylcytisin $C_{12}H_{14}ON_2Br_2$. *B.* Methylcytisin (S. 653) wird in kalter, absolut alkoholischer Lösung durch Brom in ein rothes Perbromid übergeführt, welches durch Erwärmen mit Wasser und Alkohol unter Bildung des Hydrobromids zerlegt wird (L., *Ar.* **235**, 390). Aus Dibromcytisin (s. o.) und CH_3J als Hydrojodid (L.). — $C_{12}H_{14}ON_2Br_2.HCl$. Weisse Krystalle. — $(C_{12}H_{14}ON_2Br_2)_2H_2PtCl_6$. Nadeln. — $C_{12}H_{14}ON_2Br_2.HBr$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 197—198°. — $C_{12}H_{14}ON_2Br_2.HJ$. Weisse Nadeln.

* **Nitrosocytisin** $C_{11}H_{13}O_2N_3 = C_{11}H_{13}ON_2.NO$ (*S. 879*). *B.* Durch Erhitzen von Cytisin mit Isoamylnitrit in Alkohol (FREUND, FRIEDMANN, *B.* **34**, 612).

Nitrocytisin $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_{11}H_{13}ON_2.NO_2$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht durch Erwärmen von Nitronitrosocytisin (s. u.) mit einer Lösung von HCl in 94%igem Alkohol (FREUND, FRIEDMANN, *B.* **34**, 613). — Goldgelbe, rhombische Stäbchen aus Alkohol. Schmelzp.: 185—188°. — $C_{11}H_{13}O_3N_3.HCl$. Gelbe Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Schwärzt sich bei 270—280°.

Acetylnitrocytisin $C_{13}H_{15}O_4N_3 = O_2N.C_{11}H_{12}ON_2.CO.CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen von Nitrocytisin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid oder durch Erwärmen von Acetylcytisin (Hptw. Bd. III, S. 879) mit Salpetersäure (D: 1,4) (FRE., FRI., *B.* **34**, 614). — Lanzettförmige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 223—225°. Löslich in Wasser und Säuren.

Nitrocytisinphenylthioharnstoff $C_{18}H_{18}O_3N_4S = C_6H_5.NH.CS.N < C_{11}H_{12}ON(NO_2)$. *B.* Aus Nitrocitisin (s. o.) und Phenylsenföl in Alkohol (FRE., FRI., *B.* **34**, 613). — Quadratische, gelbe Blättchen aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 252—253° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich.

Nitronitrosocytisin $C_{11}H_{12}O_4N_4 = O_2N.C_{11}H_{12}ON_2.NO$. *B.* Durch Erwärmen des Cytisins oder seines Nitrats mit conc. Salpetersäure oder durch Nitriren von Nitrosocytisin (s. o.), oder Nitrosiren von Nitrocytisin (s. o.) (FRE., FRI., *B.* **34**, 611). — Mikroskopische Säulen aus viel 94%igem Alkohol; langgestreckte Täfelchen aus 50%igem Alkohol. Zersetzt sich bei 242—244°. Leicht löslich in siedendem Nitrobenzol. Wird von alkoholischer Salzsäure in Nitrocytisin übergeführt.

Aminocytisin $C_{11}H_{15}ON_3 = C_{11}H_{13}ON_2.NH_2$. *B.* Durch Reduction von Nitrocytisin (s. o.) mit Zinn und Salzsäure (FREUND, FRIEDMANN, *B.* **34**, 615). — Zähes Oel. — $C_{11}H_{15}ON_3$.

2HCl. Vierseitige Säulen. Zersetzt sich bei 305°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Amino-Acetylcytisin $C_{13}H_{17}O_2N_3 = H_2N.C_{11}H_{12}ON_2.CO.CH_3$. *B.* Durch Reduction von Acetylnitrocytisin (S. 654) mit Zinnfolie und Salzsäure unter Kühlung (Fre., Fri., *B.* **34**, 616). — Schmelzp.: 242—245°.

Oxycytisin $C_{11}H_{14}O_2N_2 = OH.N < C_{11}H_{13}ON$. *B.* Durch Einwirkung 3%igen Wasserstoffsuperoxyds auf Cytisin (Freund, Friedmann, *B.* **34**, 605). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 223—226° (unter Zersetzung). Reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Flüssigkeit. Ist gegen conc. Alkalien und Säuren sehr beständig. Verbindet sich nicht mit Methyljodid oder Senfölen. — $C_{11}H_{14}O_2N_2.2HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Oktaëder (aus conc. Salzsäure). Schmelzp.: ca. 270° (unter Zersetzung). — $C_{11}H_{14}O_2N_2.H_2PtCl_6$. Tafelförmige Krystalle, die bei 325° noch nicht völlig geschmolzen sind. Ziemlich löslich in Salzsäure. — $C_{11}H_{14}O_2N_2.HNO_3 + H_2O$. Krystalle. Schmelzp.: 145—147°.

Acetoxycytisin $C_{13}H_{16}O_3N_2 = CH_3.CO.ON < C_{11}H_{13}ON$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol-Aether). Schmelzp.: 117° (Fre., Fri., *B.* **34**, 608).

Sulfaminsäure des Cytisins $C_{11}H_{14}O_4N_2S = HO_3S.N < C_{11}H_{13}ON$. *B.* Durch Eindampfen von Oxycytisin (s. o.) mit wässeriger, schwefliger Säure (Fre., Fri., *B.* **34**, 608). — Nadeln mit $2H_2O$ aus Wasser, die bei 125° wasserfrei werden und sich bei 280° zersetzen. Wird durch längeres Kochen mit Wasser oder Salzsäure in Cytisin und Schwefelsäure gespalten.

33. *Damascenin (*S. 879*). Zusammensetzung: $C_9H_{11}O_3N$ (Pommerehne, *Ar.* **238**, 543). — *Darst.* Durch Ausziehen der Samen von Nigella Damascena mit verdünnter Salzsäure und Ausschütteln der mit Soda alkalisch gemachten Auszüge mit Petroleumäther. Reinigung durch das salzsaure Salz (P., *Ar.* **237**, 475). — Bläulich fluorescirende, narkotisch riechende Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 26° (P., *Ar.* **238**, 543). Kp_{10}: 157° (Schimmel & Co., *C.* **1899** II, 879). Verseifungszahl: 277,4 (Sch. & Co.). Geht durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge — anscheinend auch schon durch Soda oder $NaHCO_3$ — in eine isomere Säure (s. u.) über (P., *Ar.* **239**, 34). — Salze des Damascenins: $C_9H_{11}O_3N.HCl + H_2O$. Krystalle. Schmelzp.: 194—197°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether und Chloroform. — $(C_9H_{11}O_3N.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Schmelzp.: 197° bis 198°. — $C_9H_{11}O_3N.HBr$. Nadeln oder Tafeln. Schmelzp.: 197—199°. Krystallisirt aus Wasser mit $2H_2O$ in Nadeln vom Schmelzp.: 104—106° (bei 60—70° getrocknet, zeigt es den Schmelzp.: 115—120°). — $C_9H_{11}O_3N.HJ$. Tafeln. Schmelzp.: 168—169°. $C_9H_{11}O_3N.HJ + 2H_2O$. Schmelzp.: 112—115°. — $C_9H_{11}O_3N.HNO_3 + 2H_2O$. Rhombische Säulen. Schmelzp.: 93—95°. Schmilzt wasserfrei bei ca. 180° (Blaufärbung). — $C_9H_{11}O_3N.H_2SO_4$. Tafeln. Schmelzp.: 203—205°. — $(C_9H_{11}O_3N)_2H_2SO_4$. Säulen. Schmelzpunkt: 183—185°. — Pikrat. Nadeln. Ziemlich löslich in heissem Wasser. Schmelzpunkt: 189—190° (Blaufärbung).

Damasceninchlormethylat. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (P., *Ar.* **238**, 553). — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln. Schmelzp.: ca. 158—160° (mit $1H_2O$?). — $(C_9H_{11}O_3N.CH_3Cl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 181—183°. — $C_9H_{11}O_3N.CH_3Cl.AuCl_3$. Tafeln oder Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 153—155°.

Damasceninjodmethylat $C_9H_{11}O_3N.CH_3J + 2H_2O$. Weisse Krystalle (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 168—170° (P., *Ar.* **238**, 552).

Säure (Amidosäure?) $C_9H_{11}O_3N + 3H_2O = C_8H_8O_2N(O.CH_3) + 3H_2O$. *B.* Durch Behandlung von Damascenin mit Alkalien oder Alkalicarbonaten — am besten mit alkoholischer Kalilauge — und Ausäthern der mit Essigsäure angesäuerten Verseifungslauge (Pommerehne, *Ar.* **239**, 34). — Blau fluorescirende, an der Luft verwitternde, wasserhelle Tafeln (aus Wasser oder Alkohol) vom Schmelzp.: 76—77°, welche, über H_2SO_4 oder bei 50° getrocknet, $3H_2O$ verlieren und dann bei 140—141° schmelzen. Enthält eine Methoxylgruppe. — $C_9H_{11}O_3N.HCl + H_2O$. Tafeln. Schmelzp.: 199—202°. — $(C_9H_{11}O_3N.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 202—203°.

34. *Alkaloïde in den Samen von **Delphinium Staphisagria** (*S. 879—880*).

5) **Staphisagroïn** $C_{40}H_{46}O_7N_2$. *V.* Im Samen von Delphinium Staphisagria (Ahrens, *B.* **32**, 1581, 1669). — Amorphes, schwach gelbliches Pulver. Schmelzp.: 275—277°. Sehr wenig löslich. Geht beim Eindampfen der mit H_2S behandelten Lösung seines Platinsalzes und Fällen mit Ammoniak in Staphisagroïdin (S. 656) über. — $C_{40}H_{46}O_7N_2.2HCl.PtCl_4 + 7H_2O$. Hellgelbes Pulver. Schmilzt noch nicht bei 275°. Wird bei 100° wasserfrei, nimmt aber an der Luft wieder 3 Mol. H_2O auf. — $C_{40}H_{46}O_7N_2.2HAuCl_4$.

Mattgelber Niederschlag. Schwärzt sich von 180° ab, ohne bis 275° zu schmelzen. Fast unlöslich. Verharzt beim Kochen mit Wasser. — Pikrat $C_{40}H_{48}O_7N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Pulver. Schmilzt bei 215—216° unter Aufschäumen. Sehr wenig löslich.

Staphisagroïdin $C_{40}H_{40}O_4N_2$. *B.* Durch Zerlegen des in heissem Wasser suspendirten Platinsalzes des Staphisagroïns mit H_2S, Einengen der Flüssigkeit und Fällen mit Ammoniak (A., *B.* **32**, 1583, 1670). — Bräunliches Pulver. Schmelzp.: 185°. — $C_{40}H_{40}O_4N_2$. $2HAuCl_4$. Amorph. Schmilzt noch nicht bei 270°.

34a. Delphocurarin. *V.* In der Wurzel von Delphinium bicolor zu 0,27%, in derjenigen von D. Menziesii zu 0,35%, in derjenigen von D. Nelsonii zu 0,72%, in der Wurzel von D. scopulorum var. stachyd. zu 1,30% und in den Samen der letzteren Art zu 1,18% (Heyl, *C.* **1903** I, 1187). — *Darst.* Durch Erschöpfen der Droge mit weinsäurehaltigem, 80%igen Alkohol (H.). — Weisses, amorphes, alkalisch reagirendes Pulver von stark bitterem Geschmack. Leicht löslich in verdünnten Säuren.

Ist ein Gemisch mehrerer Basen. Physiologische (A. Lohmann) Wirkung: curareähnlich.

Alkaloïd $C_{23}H_{33}O_7N$ (?). *V.* Ist ein Bestandtheil des Delphocurarins (H., *C.* **1903** I, 1187). — *Darst.* Durch mehrfaches Umlösen des Delphocurarins aus Aether. — Nadeln (aus Aether + Petroleumäther). Schmelzp.: 184—185° (unscharf). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, sehr wenig in Petroleumäther. Giebt mit conc. Schwefelsäure oder Salpetersäure keine Farbenreaction. Enthält 18,03% Methoxyl. — Platinsalz. Amorphes, hellröthlichgelbes Pulver. Zersetzt sich bei 208—210° unter vorherigem Erweichen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Aether. Platingehalt: 13,69%. — Goldsalz. Röthlichgelbes Pulver. Zersetzt sich bei 182—183° unter vorherigem Erweichen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aether. Goldgehalt: 23,29%.

34b. Dioscorin $C_{13}H_{19}O_2N$. *V.* In den Knollen von Dioscorea hirsuta Bl. (Schütte, *C.* **1897** II, 130). — Krystalle. Schmelzp.: 43,5° (uncorr.). Gelbgrün, von bitterem Geschmack. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Aether und Benzol, sehr wenig in Petroleumäther, unlöslich in CCl_4. Bläut Lackmus und zersetzt Ammoniumsalze. Giebt mit $H_2SO_4 + KJO_3$ eine braungelbe, bald blauviolett werdende Färbung, mit Nitroprussidnatrium + NaOH rothviolette, mit H_2SO_4 beim Erwärmen rothviolette Färbung. Bewirkt heftige Krämpfe und Lähmung des Centralnervensystems. — $C_{13}H_{19}O_2N.HCl + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 204°. $[\alpha]_D$: $+4°40'$ in wässeriger Lösung. — $(C_{13}H_{19}O_2N)_2H_2PtCl_6 + 3H_2O$. Orangegelbe Täfelchen. Schmilzt wasserfrei bei 200°. — $C_{13}H_{19}O_2N.HAuCl_4 + \frac{1}{4}H_2O$. Citronengelbe Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 171°.

35a. Echinopsin $C_{11}H_9ON$. *V.* In den Samen der Echinopsarten (Greshoff, *R.* **19**, 360). — Rhombische wasserhaltige Krystalle oder wasserfreie Nadeln. Schmelzp.: 152°. Löslich in 60 Thln. Wasser, in 600 Thln. Aether und in 10 Thln. Chloroform. Optisch inactiv. Giebt mit $FeCl_3$ blutrothe Färbung. — $C_{11}H_9ON.HCl + 2H_2O$. — $(C_{11}H_9ON.HJ)_2HgJ_2$. Schmelzp.: 178°. — $C_{11}H_9ON.HNO_3 + 3H_2O$. — $(C_{11}H_9ON)_2H_2SO_4 + 2H_2O$ und $+ 8H_2O$. — Acetat $(C_{11}H_9ON)_2C_2H_4O_2 + 4H_2O$. — Pikrat. Schmelzp.: ca. 215°. — Verbindung mit $HgCl_2$. Schmelzp.: 204°. — Verbindung mit Jod. Schmelzpunkt: 135°.

36. *Alkaloïde der Ipecacuanharinde (*S. 881*). Die Rinde enthält mindestens drei Alkaloïde: Emetin, Cephaëlin und Psychotrin (Paul, Coweley, Review of amer. chem. research, **VII**, 103); diese sind in der Riorinde im Verhältniss von 1 : 0,5 : 0,1, in der Carthagenarinde im Verhältniss von 1 : 1 : 0,2 enthalten (Siedler, *C.* **1902** I, 823).

*Emetin (*S. 881*). Abscheidung in Form des gut krystallisirenden bromwasserstoffsauren Salzes: Whiffen, D.R.P. 99090; *C.* **1898** II, 1190. — Emetin-Oktojodid $C_{28}H_{40}O_5N_2.HJ.J_7$. Durch Eingiessen von 200 ccm einer ½%igen angesäuerten, wässerigen Emetinlösung in 500 ccm einer Lösung, die 1% Jod und 1,5% KJ enthält und durch HCl stark angesäuert ist (Gordin, Prescott, *Am. Soc.* **21**, 237). Dunkelbraunes Pulver. Kaum löslich in Benzol, Aether und Chloroform, leicht in Alkohol, sehr leicht in einer Mischung von 4 Thln. Alkohol und 1 Thl. Chloroform.

38. *Epiguanin (*S. 881*) *ist als* **7-Methylguanin** (*Hptw. Bd. IV, S. 1322 und Spl. dazu*) *erkannt* (*Krüger, Salomon, H.* **26**, *389*) *und daher hier zu streichen.*

39. *Ergotinin (*S. 881—882*).

Ueber Bestandtheile des Mutterkorns *s. Jacoby, A. Pth.* **39**, *85. Vgl. S. 468.*

42. *Eserin (*S. 882*). Enthält zwei Methylgruppen an Stickstoff gebunden (HERZIG, MEYER, *M.* **18**, 389).

S. 882, Z. 26 v. u. statt: „A. ***139***" *lies: „A.* ***141***".

43. *Fleischbasen (*S. 882—883*).

8) Carnosin $C_9H_{14}O_3N_4$. *V.* Im Fleischextract (GULEWITSCH, AMIRADŽIBI, *B.* **33**, 1902; *H.* **30**, 565). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 239° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaction. — $C_9H_{14}O_3N_4.HNO_3$. Nadeln. Schmelzp.: 211° (unter Zersetzung). $[\alpha]_D^{20}$: + 22,3° (in Wasser, c = 5,67 %). — $C_9H_{14}O_3N_4.CuO$. Mikroskopische, hexagonale Tafeln. Zersetzt sich bei 220° ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. — $C_9H_{14}O_3N_4.Ag_2O$.

44. *Fumarin (*S. 883*) *ist wahrscheinlich identisch mit* **Protopin** (S. 625) (SCHLOTTERBECK, *Am.* **24**, 253).

45. *Gelsemin (*S. 884*) *s. unten Gelseminin.*

*Gelseminin (*S. 884*) $C_{22}H_{26}O_3N_2$ ist identisch mit dem Gelsemin von WORMLEY u. A. (GOELDNER, *C.* **1896** I, 111). — Krystallisirt aus Benzol in Rosetten. Schmilzt, wenn ganz trocken, bei 172° (SPIEGEL, *C.* **1896** I, 111). Bei Destillation mit Aetzkali bilden sich $C_{21}H_{29}O_3N_2$, $C_{15}H_{24}O_5N$ bezw. $C_{13}H_{22}O_4N$, $C_{10}H_{11}N$ und $C_{10}H_{13}N$ (G.).

Gelsemininmethylammoniumhydroxyd $C_{23}H_{30}O_4N_2 = C_{22}H_{26}O_3N_2(CH_3).OH$. Krystallinisches, leicht gelbliches Pulver. Schmelzp.: 203° (G., *C.* **1896** I, 111).

Acetylgelseminin $C_{24}H_{28}O_4N_2 = C_{22}H_{25}O_3N_2(CO.CH_3)$. — Chlorhydrat $C_{24}H_{28}O_4N_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 290° (G., *C.* **1896** I, 111).

Benzoylgelseminin $C_{29}H_{30}O_4N_2 = C_{22}H_{25}O_3N_2(CO.C_6H_5)$. — Chlorhydrat $C_{29}H_{30}O_4N_2.HCl$. Krystallmehl. Schmelzp.: 303° (G., *C.* **1896** I, 111).

46. *Alkaloïde in **Glaucium luteum** (*S. 884*).

1) *Glaucin $C_{21}H_{25}O_4N = C_{17}H_{13}(O.CH_3)_4N$ (*S. 884*). *V.* Im Kraut von Glaucium luteum. Kann vom Protopin (S. 625) durch die Löslichkeit des Chlorhydrats in Chloroform getrennt werden (R. FISCHER, *Ar.* **239**, 429). — Schwach gelb gefärbte, stark lichtbrechende, rhombische (SCHWANTKE, *Ar.* **239**, 430) Prismen und Tafeln. Schmelzp.: 119° bis 120°. Schwer löslich in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, sehr wenig in Benzol und Toluol, viel leichter in Aether, sehr leicht in Alkohol, Essigäther, Aceton und Chloroform. Erweicht in siedendem Wasser ohne zu schmelzen. Geschmacklos. $\alpha[_D]$: + 113,3° (in Alkohol, c = 5,0449). Conc. Schwefelsäure löst unter vorübergehender Gelbfärbung farblos; die Lösung wird in der Kälte nach einigen Stunden himmelblau, beim Erhitzen auf 100° rasch beständig dunkelblau bis violett; auf Wasserzusatz wird letztere Lösung bräunlichroth und scheidet auf Zusatz von NH_3 einen blauen Niederschlag ab, der durch verdünnte Säuren schmutzig rothbraun gefärbt, aber nicht gelöst wird. Conc. Salpetersäure färbt das Glaucin momentan grün und löst es dann zu einer röthlich braunen Flüssigkeit. FRÖDE's Reagens (molybdänsäurehaltige Schwefelsäure) färbt zuerst grün, dann blau bis tief indigoblau; nach 15 Minuten tritt Verfärbung ein. Mit ERDMANN's Reagens (salpetersäurehaltige Schwefelsäure) färbt sich das Glaucin erst hell-, dann berlinerblau, schliesslich grünlich blau. Tertiäre Base. Jodwasserstoffsäure spaltet 4 Mol. CH_3J ab und erzeugt das Jodhydrat einer Verbindung $C_{17}H_{13}(OH)_4N$ (S. 658). Physiologische Wirkung: HANS MEYER, *Ar.* **239**, 408. — Die Salze schmecken schwach bitter. Reagiren in wässeriger Lösung neutral. — $C_{21}H_{25}O_4N.HCl + 3H_2O$. Weisse Krystalle (aus Alkohol + Essigäther). Fast unlöslich in Essigäther, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Die wässerige und alkoholische Lösung färbt sich an der Luft rasch röthlichbraun. Die Lösung in Chloroform reagirt sauer. Das bei 100° getrocknete wasserfreie Salz schmilzt bei 232° unter Grünfärbung. — $C_{21}H_{25}O_4N.HBr$. Schwach rosa gefärbte Krystallnadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 235° (unter Grünfärbung). Weniger leicht löslich in Wasser und Alkohol als das Chlorhydrat.

Jodmethylat des Glaucins $C_{21}H_{25}O_4N.CH_3J$. *B.* Durch Einwirkung von überschüssigem CH_3J auf eine Lösung von 1 g Glaucin in 4 ccm Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur (R. F., *Ar.* **239**, 435). — Fast farblose Krystalle. Schmelzp.: 216° (unter Bräunung). Ziemlich löslich in heissem Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform.

Verbindung $C_{17}H_{17}O_4N = C_{17}H_{13}(OH)_4N$. — Das Jodhydrat $C_{17}H_{13}(OH)_4N.HJ$ entsteht durch Einwirkung von HJ auf Glaucin. Es bildet weisse Nadeln und schmilzt bei 225—235° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Die Lösungen färben sich rasch an der Luft. Wirkt stark reducirend auf Silberlösung (R. FISCHER, *Ar.* **235**, 436).

46a. Alkaloïde der **Granatwurzelrinde.**

In frischen südeuropäischen Rinden ist der Alkaloïdgehalt ein ziemlich constanter: 0,5—0,7% Gesammtalkaloïd. Wurzel- und Stammrinde zeigen keinen bedeutenden Unterschied. Der Alkaloïdgehalt geht beim Lagern der Rinden, besonders wenn die Rinden in gepulvertem Zustand aufbewahrt werden, schnell zurück. Der Gehalt an Pelletierin und Isopelletierin (vgl. unten) beträgt 40—50% der Gesammtalkaloïde (EWERS, *Ar.* **237**, 57).

Quantitative Bestimmung der Alkaloïde in der Granatrinde: E., *Ar.* **237**, 49.

Pelletierin, Isopelletierin, Methylpelletierin und Pseudopelletierin (N-Methylgranatonin) *s. Hptw. Bd. IV, S. 53.*

Base $C_9H_{17}ON = C_8H_{14}ON.CH_3$. *Darst.* Aus den Mutterlaugen von der Petroläther-Krystallisation des N-Methylgranatonins (Hptw. Bd. IV, S. 53) (PICCININI, *R. A. L.* [5] **8** II, 178). — Farbloses, stark alkalisches Oel. Kp_{26}: 114—117°. Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Die wässerige Lösung giebt mit Phosphormolybdänsäure einen käsigen schwefelgelben, mit Tannin einen käsigen weissen Niederschlag. — $C_9H_{17}ON.HAuCl_4$. Schmelzp.: 115—117°. — Pikrat $C_{15}H_{20}O_8N_4$. Schmelzp.: 152—153°. Löslich in siedendem Alkohol.

Semicarbazon $C_{10}H_{20}ON_4 = (C_9H_{17}N):N.NH.CO.NH_2$. *B.* In Form seines Chlorhydrates durch Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat, gelöst in Wasser, und Kaliumacetat, gelöst in Alkohol, auf die alkoholische Lösung der Base $C_9H_{17}ON$ (s. o.) (PI, *R. A. L.* [5] **8** II, 179). — Farblose Krystalle (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 169°. Löslich in siedendem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die salzsaure Lösung giebt mit Goldchlorid einen gelben öligen Niederschlag. — $C_{10}H_{20}ON_4.HCl$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 208° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

47. *Harmalaalkaloïde (*S. 884—887*).

1) ***Harmalin, Dihydroharmin** $C_{13}H_{14}ON_2$ (*S. 884—885*). *V.* In der Steppenraute (Peganum harmala) (O. FISCHER, *C.* **1901** I, 957). — *Darst.* s. Harmin (S. 659). — Farblose Krystalle aus Alkohol-Benzol. In dickeren Schichten gelb. Optisch inactiv. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt (O. F., *B.* **30**, 2481). Geschmack bitter. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelb ohne Fluorescenz. Durch conc. Salpetersäure entsteht 3-Nitroanissäure (Spl. Bd. II, S. 911). Geht durch Methylirung in tertiäres Methylharmalin (s. u.) über, ist daher selbst eine secundäre Base.

Methylharmalin (*durch diesen Artikel ist der Artikel *„Jodmethylat" des Hauptwerkes [Bd. III, S. 885, Z. 10—11 v. o.] zu ersetzen*) $C_{14}H_{16}ON_2 = C_{13}H_{13}(CH_3)ON_2$. *B.* Das Jodhydrat entsteht aus Harmalin, CH_3J und Holzgeist (O. F., TÄUBER, *B.* **18**, 405); aus dem Jodhydrat erhält man die Base durch Kochen mit Barytwasser (O. F., *B.* **30**, 2484). — Kryställchen aus Alkohol. Schmilzt bei 162° unter theilweiser Zersetzung. Färbt sich am Licht dunkel. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aethyl- und Methyl-Alkohol, schwerer in Aether und Benzol, schwer in Ligroïn und Wasser. Addirt CH_3J. Sehr beständig gegen KOH. Die Salze sind gelb. — $C_{14}H_{16}ON_2.HJ$. Schmelzp.: 260° (O. F., T.).

Acetylharmalin $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_{13}H_{13}ON_2(CO.CH_3)$. *B.* Beim Erwärmen von Harmalin mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat auf 60° (O. FISCHER, *B.* **30**, 2483). Harmalin wird mit 3—4 Thln Pyridin übergossen und in der Eiskälte mit Acetylchlorid versetzt (O. F., *C.* **1901** I, 957). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 204—205°. Die alkoholische Lösung färbt sich mit HCl gelb, wird dann braunroth, beim Erhitzen grün und nach dem Verdünnen mit Wasser schwach blau. Die orangerothe Lösung in conc. Salzsäure oder Schwefelsäure entfärbt sich beim Kochen. Wird durch alkoholisches Kali rückwärts gespalten. Siedende Salzsäure liefert die Base $C_{15}H_{18}O_3N_2$ (s. u.).

Base $C_{15}H_{18}O_3N_2$. *B.* Aus Acetylharmalin (s. o.) durch Kochen mit Salzsäure, bis die Lösung blau ist, und Versetzen mit NH_3 (O. F., *C.* **1901** I, 957). — Nadeln oder Blättchen, bisweilen honiggelbe Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 164—165°. Leicht löslich in heissem Wasser. Starke Base, in Säuren mit gelber Farbe löslich. Wird durch Alkalien und Säuren schwer zersetzt. — Quecksilberchloriddoppelsalz. Weisse Säulen. Ziemlich löslich in heissem Wasser. — $(C_{15}H_{18}O_3N_2)_2H_2PtCl_6$. Braune Nadeln. Zersetzt sich bei 210°.

* **Harmalol** $C_{12}H_{12}ON_2 + 3H_2O$ (*S. 885*). *V.* Im Samen der Steppenraute (Peganum Harmala) in Spuren neben Harmin (s. u.) und Harmalin, von denen es durch seine Löslichkeit in Alkalien getrennt werden kann (Goebel, Fritsche; vgl. O. Fischer, *C.* **1901** I, 957). — Braune, grünlich schimmernde Blättchen aus Alkohol. Färbt sich bei 180° dunkel. Zersetzt sich bei 212°. In Wasser schwer löslich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, die durch Säuren und Alkalien verschwindet.

2) * **Harmin** $C_{13}H_{12}ON_2$ (*S. 885—887*). (Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt). *B.* Bei der Oxydation von Harmalin (S. 658) mit $KMnO_4$ in stark verdünnter schwefelsaurer Lösung (O. Fischer, *B.* **30**, 2481). — *Darst.* Wird aus dem Samen der Steppenraute neben Harmalin und Harmalol durch verdünnte Schwefelsäure extrahirt; letzteres wird durch seine Löslichkeit in Alkali abgetrennt. Die von Alkali nicht gelösten Basen löst man in verdünnter Schwefelsäure und fällt sie nach dem Neutralisiren durch Kochsalzzusatz als Chlorhydrate. Trennung von Harmalin: durch Krystallisation aus Holzgeist mit $^1/_3$ Benzol (O. F., *C.* **1901** I, 957). — Schmelzp.: 257—259°. In organischen Mitteln, besonders in Pyridin löslich. Optisch inactiv. Ist eine secundäre Base. In conc. Schwefelsäure gelb mit grüner Fluorescenz löslich. Die alkoholische Lösung der Salze fluorescirt blau.

Methylharmin (*durch diesen Artikel ist der Artikel *„Jodmethylat" des Hptw. Bd. III, S. 889, Z. 3—1 v. u. zu ersetzen*) $C_{14}H_{14}ON_2 = C_{13}H_{11}(CH_3)ON_2$. *B.* Das Jodhydrat entsteht aus Harmin und CH_3J (O. F., Täuber, *B.* **18**, 402; O. F., *B.* **30**, 2482). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). Schmelzp.: 209°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether. Die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt gelblichgrün. Die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grün und wird beim Erwärmen roth, dann violett. Giebt bei der Oxydation Methylharminsäure (S. 660). Addirt noch 1 Mol. CH_3J. — Chlorhydrat. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $(C_{14}H_{14}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Fleischfarbener Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{14}H_{14}ON_2.HJ$. Nadeln. Färbt sich bei 282° dunkel und schmilzt bei 298°.

Methylharminjodmethylat $C_{15}H_{17}ON_2J = C_{13}H_{11}(CH_3)ON_2.CH_3J$. *B.* Aus Methylharmin (s. o.) und CH_3J beim Erhitzen unter Druck in methylalkoholischer Lösung (O. F., *B.* **30**, 2483). — Nadeln aus Wasser. Beständig gegen KOH. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grün und scheidet beim Erwärmen Jod ab. — Chlormethylat. Das Platin- und Gold-Salz — $(C_{15}H_{17}ON_2Cl)_2PtCl_4$ und $C_{15}H_{17}ON_2Cl.AuCl_3$ — bilden gelbe, in Wasser sehr wenig lösliche Nädelchen. — Methylnitrat $C_{15}H_{17}ON_2.NO_3$. Nadeln, deren wässerige Lösung himmelblau fluorescirt.

* **Tetrahydroharmin, Dihydroharmalin** $C_{13}H_{16}ON_2$ (*S. 886*). *Darst.* Durch Reduction von Harmalin (S. 658) mit Natrium in siedendem Amylalkohol (O. Fischer, *B.* **30**, 2484). — Färbt sich mit conc. Schwefelsäure grünlichgelb, beim Erhitzen schmutzigbraun. Die kochende salzsaure Lösung färbt einen Fichtenspahn grün.

Acetyldihydroharmalin $C_{15}H_{18}O_2N_2 = C_{13}H_{15}(CO.CH_3)ON_2$. *B.* Beim gelinden Erwärmen von Dihydroharmalin (s. o.) mit der 10—12-fachen Menge Essigsäureanhydrid (O. F., *B.* **30**, 2485). — Nadeln (aus Alkohol + etwas Benzol). Schmelzp.: 239°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Die alkoholische Lösung wird von conc. Schwefelsäure intensiv grün gefärbt.

Benzoyldihydroharmalin $C_{20}H_{20}O_2N_2 = C_{13}H_{15}(CO.C_6H_5)ON_2$. *B.* Aus Dihydroharmalin (s. o.) durch Benzoylchlorid + Alkali (O. F., *B.* **30**, 2485). — Warzenförmige Krystalle aus Holzgeist. Schmelzp.: 158—159°. Färbt sich in alkoholischer Lösung mit conc. Schwefelsäure grün.

* **Harmol** $C_{12}H_{10}ON_2$ (*S. 886*). Liefert mit Chlorzinkammoniak und Salmiak bei 250° Aminoharman (s. u.) (O. Fischer, *C.* **1901** I, 957). Verhalten bei der Oxydation mit $KMnO_4$ s. O. F., *B.* **30**, 2489.

Aminoharman $C_{12}H_{11}N_3$. *B.* Aus Harmol (s. o.) durch Chlorzinkammoniak und Salmiak bei 250°, Auskochen der Masse mit Wasser und Ammoniak (O. F., *C.* **1901** I, 957). — Nadeln oder Blättchen. Sintert bei 292°, schmilzt bei 298°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol. Giebt, diazotirt und mit Alkohol gekocht, Harman (s. u.). Die Lösung der Salze fluorescirt blau. — Chlorhydrat. Farblose Prismen. Schwer löslich in Alkohol. — Nitrat. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Sulfat. Farblose Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Harman $C_{12}H_{10}N_2$. *B.* Aus Aminoharman (s. o.) durch Diazotiren in Alkohol und Kochen der Lösung (O. F., *C.* **1901** I, 957). — Blättchen oder Nadeln aus Wasser; derbe Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 230°. Sublimirt. Ziemlich löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol. In conc. Schwefelsäure mit bläulicher Fluorescenz löslich. Ist dem Harmin ähnlich. Die Salze fluoresciren in Lösung blau. — Quecksilberchlorid-

doppelsalz. Nadelbüschel aus Wasser. — $(C_{12}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6 + {}^1/_2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $C_{12}H_{10}N_2.HAuCl_4$. Orangefarbene Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. — Sulfat. Leicht löslich in Alkohol.

***Harminsäure** $C_{10}H_8O_4N_2$ (*S. 886—887*). *B.* Bei der Oxydation von Harmin, Harmalin (S. 658) oder Harmol (S. 659) mit CrO_3 in Eisessiglösung (O. FISCHER, *B.* **30**, 2485; vgl. *C.* **1901** I, 957). Aus Dichlor- oder Nitro-Harmin (Hptw. Bd. III, S. 886) mit starker Salpetersäure (O. F.). — Ist eine o-Dicarbonsäure, deren eines Carboxyl durch den basischen Stickstoff gesättigt ist, daher einbasische Säure. Liefert beim Erwärmen mit Resorcin in conc. Schwefelsäure eine grüngelbe Masse, deren Lösung in Ammoniak oder Alkali stark grüngelb fluorescirt. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt blauviolett.

Methylharminsäure $C_{11}H_{10}O_4N_2 = C_{10}H_7(CH_3)O_4N_2$. *B.* Bei der Oxydation von Methylharmin (S. 659) mit CrO_3 + Eisessig (O. F., *B.* **30**, 2486). Beim Erhitzen von harminsaurem Kalium mit CH_3J und Holzgeist auf 100° (O. F.). — Prismen. Färbt sich oberhalb 260° braun, bei 280° schwarz. Ziemlich löslich in siedendem Wasser, weniger in Alkohol und Aether, leicht in Säuren, auch Essigsäure. Die verdünnte, alkoholisch-ammoniakalische Lösung fluorescirt blau.

Aethylharminsäure $C_{12}H_{12}O_4N_2 = C_{10}H_7(C_2H_5)O_4N_2$. *B.* Aus Harminsäure (s. o.) und C_2H_5J in Gegenwart von Holzgeist und 1 Mol. KOH bei 100° (O. F. *B.* **30**, 2487). — Nadeln. Färbt sich bei 280° schwarz.

***Apoharmin** $C_8H_8N_2$ (*S. 887*). (Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch und kryoskopisch untersucht). Einsäurige, secundäre Base. Mit Salpetersäure entsteht Nitroapoharmin (s. u.) (O. FISCHER, *C.* **1901** I, 957). Giebt bei Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung hauptsächlich Oxalsäure und NH_3 (O. F., *B.* **30**, 2487). — Chromat. Gelbe Nadeln. Färbt sich an der Luft braun. — Pikrat $C_8H_8N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzpunkt: 247°.

Methylapoharmin $C_9H_{10}N_2 = C_8(CH_3)H_7N_2$. *B.* Aus Apoharmin (s. o.) und CH_3J (O. F., *B.* **30**, 2488). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 77—78°. Die Lösungen in Benzol oder Aether fluoresciren blau. — $(C_9H_{10}N_2.HCl)_2PtCl_4$. Prismen (aus Wasser oder verdünntem Alkohol). Färbt sich von 240° an dunkel und zersetzt sich gegen 260°. — Jodhydrat. Nadeln aus Wasser.

Nitroapoharmin $C_8H_7O_2N_3 = C_8H_7(NO_2)N_2$. *B.* Bei etwa 10 Minuten langem Kochen von Apoharmin (s. o.) mit conc. Salpetersäure (O. F., *B.* **30**, 2488). — Nadeln aus Holzgeist. Färbt sich gegen 240° dunkel und schmilzt unter Zersetzung gegen 270°. Leicht löslich in Säuren und Alkalien (O. F., *C.* **1901** I, 957). — $(C_8H_7O_2N_3)_2H_2PtCl_6$. Röthlichgelbe Prismen. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. — Goldsalz. Orangegelbe Nadeln.

48. *Alkaloïde aus **Hefe** (*S. 887*).

Verbindung $C_8H_6O_4N_4$. *B.* Bei der Selbstgährung der Hefe (KUTSCHER, *H.* **32**, 59). — Nadeln. Wird durch ammoniakalische Silberlösung gefällt.

49a. **Hydrastin** und *Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 2050—2054 u. Spl. Bd. II, S. 1201.*

50a. **Iboga**-Alkoloïde.

Ibogaïn $C_{52}H_{66}O_2N_6$. *V.* In der Iboga (Tabernanthe Iboga Baillon), vor allem in der Wurzel zu 0,6—1% (DYBOWSKI, LANDRIN, *C. r.* **133**, 748). — *Darst.* Man mischt die pulverisirte Wurzel mit Kalkmilch, trocknet das Gemisch, extrahirt es mit Aether, entzieht dem Aether die Alkaloïde durch schwefelsäurehaltiges Wasser, fällt sie aus der sauren Lösung durch NaOH und entfernt ein das Ibogaïn begleitendes, amorphes Alkaloïd durch Alkohol, in dem dieses leichter löslich ist, als das Ibogaïn (D., L.). — Rhombische, schwach gelb gefärbte Prismen. Schmelzp.: 152°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. 1 g löst sich in 28 g 95%igem Alkohol von 15° und in 4 g siedendem Alkohol. Die Lösung von 1 g in 50 ccm 95%igem Alkohol dreht bei 15° im 20 cm-Rohre 1° 56′ nach links. Geschmack zusammenziehend, ein wenig dem des Cocaïns gleichend. Wirkt in kleinen Dosen anregend, in grossen Dosen berauschend. Oxydirt sich leicht an der Luft unter Braunfärbung. Die Salzlösungen werden durch Tannin, $HgCl_2$ und Phosphorantimonsäure weiss, durch Jodjodkalium braunroth und durch Kaliumwismuthjodid goldgelb gefällt. — Das Chlorhydrat krystallisirt gut, das Sulfat, Nitrat, Acetat und Benzoat nicht.

Ibogin $C_{26}H_{32}O_2N_2$. *V.* Alkaloïd der Wurzel und Stammrinde und der Blätter der Iboga (oder Abua), einer am Kongo heimischen Pflanze aus der Familie der Tabernoe montana (HALLER, HECKEL, *C. r.* **133**, 850; vgl. LAMBERT, H., *C. r.* **133**, 1236). — Farb-

lose rhombische Krystalle. Schmelzp.: 152°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Aceton. Die Lösungen reagiren alkalisch. $\alpha[_D]^{16}$: — 12,88° (0,4851 g in 25 ccm Benzol). Giebt mit Säuren Salze und mit $PtCl_6H_2$ ein amorphes Chloroplatinat. Physiologische Wirkung: L., H., *C. r.* **133**, 1237.

52a. Katin $C_{10}H_{18}ON_2$ (?). *V.* Alkaloïd der Catha edulis genannten Pflanze, welche als „Kat" im Orient ein beliebtes Genussmittel bildet (BEITTER, *Ar.* **239**, 24). — *Darst.* Man extrahirt die pulverisirten trockenen Blätter mit ammoniakhaltigem Chloroform und behandelt den Chloroformrückstand mit salzsaurem Wasser, wobei unter Abscheidung eines kautschukartigen Rückstandes eine gelbe Flüssigkeit erhalten wird, die man mit Thierkohle reinigt. Nach Ausschütteln derselben mit ammoniakhaltigem Chloroform und Abdestilliren des letzteren bleibt das unreine Alkaloïd als gelbe, harzige Masse zurück (Ausbeute 0,03—0,08 %), welche durch öfteres Lösen in verdünnter Bromwasserstoffsäure, Entfärben mit Thierkohle und Ausschütteln mit ammoniakhaltigem Chloroform gereinigt wird (B.). — Bitter schmeckende, geruchlose, spiessige Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in warmem Chloroform, Aether und Petroleumäther, löslich in Alkohol.

53a. Laurotetanin $C_{19}H_{23}O_5N = C_{16}H_{11}(O.CH_3)_3(OH)_2(NH)$ (?). *V.* In vielen javanischen Lauraceen (GRESHOFF, *B.* **23**, 3546). — *Darst.* Die gepulverte Rinde von Tetranthera citrata N. wird mit essigsäurehaltigem Alkohol extrahirt; die eingedampften alkoholischen Auszüge werden wieder in essigsaurem Wasser gelöst, filtrirt, zur Hälfte bei möglichst niedriger Temperatur eingedampft, mit Soda versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Das aus dem Aether gewonnene Alkaloïd wird durch wiederholtes Lösen in essigsaurem Wasser, Fällen mit Soda und Extrahiren mit Aether gereinigt (FILIPPO, *Ar.* **236**, 605). — Gelbliche Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Essigäther, schwer in Aether, Petroleumäther und Benzol, sehr wenig in Wasser. Die Base ist leicht zersetzlich und hat stark reducirende Eigenschaften. Conc. Schwefelsäure giebt eine blaue Farbe, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade in Violett umschlägt. Schwefelsäure mit Vanadinsäure färbt vorübergehend indigoblau. Hydroxylamin und Phenylhydrazin wirken nicht ein. Jodwasserstoff spaltet CH_3J (entsprechend 26—27 % $O.CH_3$) ab. Erzeugt Tetanus (F., *Ar.* **236**, 601). — $C_{19}H_{23}O_5N.HCl + 6H_2O$. Farblose Prismen. Schmelzp.: 46° (wasserhaltig). In wässeriger Lösung rechtsdrehend. — $C_{19}H_{23}O_5N.HBr + 2H_2O$. — $C_{19}H_{23}O_5N.HJ + 2H_2O$. — $(C_{19}H_{23}O_5N)_2H_2SO_4 + 5H_2O$. — Pikrat $C_{19}H_{23}O_5N.C_6H_2(NO_2)_3.OH$.

Aethyllaurotetanin $C_{21}H_{27}O_5N = C_{19}H_{22}(C_2H_5)O_5N$. *B.* Man erhitzt Laurotetanin mit JC_2H_5 3 Stunden auf 100° (im Rohre) und zersetzt das gebildete jodwasserstoffsaure Salz mit Soda (F., *Ar.* **236**, 615). — Nadeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 127—130°. — $C_{21}H_{27}O_5N.HJ$. Warzenförmige Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 212°.

Laurotetaninphenylthioharnstoff $C_{26}H_{28}O_5N_2S = C_{19}H_{22}O_5N.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Laurotetanin und Phenylsenföl in alkoholischer Lösung (FILIPPO, *Ar.* **236**, 616). — Weisse Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 211—212°.

Dibenzoyllaurotetanin $C_{33}H_{31}O_7N = C_{19}H_{21}O_5N(C_7H_5O)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Laurotetanin mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (F., *Ar.* **236**, 619). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 194°.

59. und **60. *Lupinenbasen** (*S. 890—893*). Die Samen der blauen Lupine (L. angustifolius) enthalten nur Rechtslupanin, die Samen der weissen Lupine (L. albus) Rechtslupanin und inactives Lupanin, die Samen der gelben und schwarzen Lupine (L. luteus und L. niger) Lupinin und Lupinidin, die Samen von Lupinus perennis Rechtslupanin (SCHMIDT, *Ar.* **235**, 192; vgl. SCH., CALLSEN, *Ar.* **237**, 566).

***Lupanin** $C_{15}H_{24}ON_2 = C_8H_{14}N.O.C_7H_{10}N$? (*S. 890—891*). a) ***Rechtslupanin**. *Identisch mit dem „*Lupanin" von Siebert (S. 890, Z. 6 v. u.) und dem „*flüssigen" Lupanin von Soldaïni (S. 891, Z. 30 v. o.).* *V.* In den Samen der blauen Lupine allein, in den Samen der weissen Lupine neben inactivem Lupanin (S. 662) (SCHMIDT, *Ar.* **235**, 192; DAVIS, *Ar.* **235**, 199). In den Samen der perennirenden Lupine (SCH., CALLSEN, *Ar.* **237**, 566). — *Darst.* 20 kg bei 100° getrocknete und gepulverte Samen von Lupinus albus werden mit 95 %igem Alkohol, welcher 1 % Salzsäure enthält, 3 Tage lang macerirt; diese Operation wird so lange wiederholt, bis die Samen alkaloïdfrei sind. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols gewonnene Extract wird eingedampft und zur Abscheidung des Fettes mit dem dreifachen Volumen Wasser 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Man filtrirt vom flüssigen Fett ab, neutralisirt fast mit NaOH, dampft wieder auf ein kleines Volumen ein, kühlt ab und filtrirt. Das klare, gelblichbraune Extract wird dann

mit 50%iger Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren des Chloroforms bleiben die Alkaloïde als bittere, stechend riechende, braune Flüssigkeit zurück, welche mit HCl schwach angesäuert und zu dickem Syrup eingedampft wird; beim ruhigen Stehen erstarrt derselbe zu einem Krystallbrei. Die abgesaugten und auf Thontellern abgepressten Krystalle krystallisiren aus Wasser in farblosen, rhombischen Prismen, und bestehen aus salzsaurem Rechtslupanin; aus der Mutterlauge gewinnt man durch erneutes wiederholtes Eindampfen und Krystallisirenlassen neue Mengen Rechtslupanin; die letzte Mutterlauge dient zur Gewinnung von inactivem Lupanin (D.). — Nadeln. Schmelzp.: 44° (D.). Rechtsdrehend. Reagirt nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin, enthält kein Methoxyl, wird nicht acetylirt oder benzoylirt. Wird durch Brom in alkoholischer Lösung unter Aufnahme von $1H_2O$ in zwei Basen $C_8H_{15}ON$ und $C_7H_{11}ON$ (S. 663) zerlegt; daneben scheinen noch andere Producte zu entstehen (Soldaïni, *Ar.* **240**, 260). Kalte 10%ige H_2O_2-Lösung wirkt nicht ein; auch gelbes HgO lässt die Hauptmenge unverändert. 10%ige Salpetersäure scheint die Base nur in die inactive Modification umzuwandeln. Nascirender Wasserstoff reducirt nicht. Essigsäureanhydrid, verdünnte und conc. Schwefelsäure, rauchende Salzsäure (bei 150—180°) und HJ sind ohne Einwirkung. Jod ist ohne Einwirkung (Sch., C.). — Salze: D., *Ar.* **235**, 200, 218, 229; Busz, *C.* **1897** I, 457. — *$C_{15}H_{24}ON_2.HCl + 2H_2O$. Rhombische Krystalle aus Wasser (B.). Schmelzp.: 127° (12 Stunden über H_2SO_4 getrocknet). — $C_{15}H_{24}ON_2.2HCl$. Aus einsäurigem Rechtslupaninhydrochlorid (s. o.), welches in rauchender Salzsäure gelöst und im geschmolzenen Rohre 3 Stunden auf 150° erhitzt wird. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 156°. Optisch inactiv. Verliert, über den Schmelzpunkt erhitzt, 1 Mol. HCl und wird activ (B., *C.* **1897** I, 457). — *Platinsalz scheint nicht nur mit 4 sondern auch mit $3H_2O$ zu krystallisiren (Sch., C.). — *$C_{15}H_{24}ON_2.HBr + 2H_2O$. Farblose, monokline Krystalle (B.). Schmelzp.: 111—112° (getrocknet im Exsiccator). — *$C_{15}H_{24}ON_2.HJ + 2H_2O$. Monokline Krystalle (B.). Schmelzp.: 184—185° (wasserfrei). — *$C_{15}H_{24}ON_2.HCNS + H_2O$. Wasserhelle, monokline Krystalle (B.). Schmelzp.: 189—190°. $[\alpha]_D$: +47,1°.

***Rechtslupaninjodmethylat** $C_{15}H_{24}ON_2.CH_3J$ (*S. 891, Z. 21 und Z. 40 v. o.*). In Wasser leicht lösliche Krystalle. Schmelzp.: 239—241° (D., *Ar.* **235**, 204, 221). — Rechtslupaninmethylgoldchlorid $C_{15}H_{24}ON_2.CH_3Cl.AuCl_3$. Gelbe Kryställchen. Leicht löslich in siedendem Wasser. Schmelzp.: 199—200° (unter Zersetzung) (D., *Ar.* **235**, 205, 222).

b) ****Inactives Lupanin, „Festes Lupanin“*** $C_{15}H_{24}ON_2$ (*S. 891, Z. 22 v. u.*). *B.* Durch Vereinigung von Rechts-Lupanin (s. o.) und Links-Lupanin (s. u) (Davis, *Ar.* **235**, 217). — *Darst.* Die Mutterlauge des salzsauren Rechtslupanins (vgl. Darstellung desselben) wird mit 50%iger Natronlauge versetzt (Ueberschuss) und mit dem gleichen Volumen Aether erwärmt; der Aether wird heiss decantirt und abdestillirt. Dieser Process wird so oft wiederholt, bis alle Alkaloïde ausgezogen sind. Der Aetherextract wird dann öfters mit dem dreifachen Volumen Petroleumäther erhitzt, die Lösung decantirt und in Krystallisirschalen verdunstet. Durch Umkrystallisiren der Rohverbindung aus Petroleumäther wird die Base gereinigt (D., *Ar.* **235**, 211). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Petroleumäther, Chloroform und Wasser. Reaction alkalisch. Wird durch Brom gespalten und liefert dabei ein Tetrabromid vom Schmelzpunkt: 151—152°, welches durch Kochen mit Alkohol in das Bromhydrat $C_8H_{15}ON.HBr$ (S. 663) übergeht (Soldaïni, *C.* **1897** II, 314; *Ar.* **235**, 371). — *$C_{15}H_{24}ON_2.HCl + 2H_2O$. Schmelzp.: 250—252° (wasserfrei) (S.). — *$C_{15}H_{24}ON_2.HCl.AuCl_3$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Schmelzp.: 177—178° (unter Zersetzung) (D., *Ar.* **235**, 211). — $C_{15}H_{24}ON_2.HJ + 2H_2O$. Schmelzp.: 184—185° (bei 100° getrocknet). Monoklin (Busz, D., *Ar.* **235**, 209). — *$(C_{15}H_{24}ON_2.HCNS + H_2O)_2$. Besteht aus einem Gemenge von Rechtslupaninrhodanid (hellgelbliche Krystalle) und Linkslupaninrhodanid (farblose Krystalle); Schmelzpunkt: 124° (24 Stunden über H_2SO_4 getrocknet) (D.).

*Inactives Lupaninjodmethylat $C_{15}H_{24}ON_2.CH_3J$ (*S. 891, Z. 4 v. u.*). Farblose Krystalle. Schmelzp.: 239—241° (D., *Ar.* **235**, 212).

c) ***Linkslupanin*** $C_{15}H_{24}ON_2$. *Darst.* Aus dem inactiven Lupanin (s. o.) durch Versetzen mit der berechneten Menge Rhodanammoniumlösung, Einengen auf dem Wasserbade und Stehenlassen erhält man ein Gemisch von Krystallen, aus dem man die farblosen Krystalle aussucht; diese sind das Rhodanid des Linkslupanins (Davis, *Ar.* **235**, 216). — Schmelzp.: 43—44°. — $(C_{15}H_{24}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Blassröthlichgelbe Krystalle. Leichter löslich als das Platinsalz des Rechtslupanins (s. o.). — $C_{15}H_{24}ON_2.HCl.AuCl_3$ (bei 100° getrocknet). Schmelzp.: 188—189° (unter Zersetzung). — $C_{15}H_{24}ON_2.HCNS + H_2O$. Schmelzp.: 188—189° (bei 100° getrocknet). $[\alpha]_D$: —47,10°. Das über H_2SO_4 getrocknete Rhodanid schmilzt bei 124°.

Base $C_8H_{15}ON$. *B.* Aus Rechts-Lupanin (S. 661) oder inactivem Lupanin (S. 662) durch Spaltung mit Brom (Soldaïni, *C.* **1897** II, 314; *Ar.* **235**, 369; **240**, 260). — *Darst.* Als Hydrobromid aus ihrem Perbromid (s. u.) durch Kochen in 95%igem Alkohol bis zur Entfärbung (Davis, *Ar.* **235**, 235). — Wird von schwachen Oxydationsmitteln schwer angegriffen, von starken völlig zerstört. Ist tertiär und addirt $1CH_3J$ (Schmidt, Callsen, *Ar.* **237**, 592). — $C_8H_{15}ON.HCl + H_2O$. Schmelzp.: 233—235°. — $C_8H_{15}ON.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: ca. 170° (S.); 193° (unter Zersetzung) (D.). — $(C_8H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzpunkt: 202—203° (S.). — $(C_8H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$. Leicht löslich in heissem Wasser (D.). — $C_8H_{15}ON.HBr$. Weisse, linksdrehende Krystalle (aus 95%igem Alkohol). Schmelzp.: 223—224° (unter Zersetzung) (D.). Sehr wenig löslich in warmem, 96%igem Alkohol, fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol. — Perbromid $C_8H_{15}ON.HBr.Br$. *Darst.* Eine conc. Lösung von Rechtslupanin in 95%igem Alkohol wird mit einer gekühlten, alkoholischen Bromlösung versetzt, wobei orangegelbe Nädelchen des Perbromids sich ausscheiden (D.) — Pikrat $C_8H_{15}ON.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: ca. 100° (S.).

Chlormethylat der Base $C_8H_{15}ON$. — $(C_8H_{15}ON.CH_3Cl)_2PtCl_4 + 6H_2O$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (Sch., C., *Ar.* **237**, 594).

Acetylderivat der Base $C_8H_{15}ON$, $C_{10}H_{17}O_2N = C_8H_{14}NO.C_2H_3O$. Farblose, dickölige Flüssigkeit (D., *Ar.* **235**, 237). — $(C_{10}H_{17}O_2N)_2PtCl_4 + {}^1/_2H_2O$. — $C_{10}H_{17}O_2N.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 155° (unter Zersetzung).

Base $C_7H_{11}ON = C_7H_{10}N.OH$?. *B.* Neben der Base $C_8H_{15}ON$ (s. o.) und anderen Producten durch Spaltung des Lupanins mit Brom (Davis, *Ar.* **235**, 239; Soldaïni, *Ar.* **240**, 264). — $(C_7H_{11}ON.HCl)_2PtCl_4 + 3^1/_2H_2O$.

Acetylderivat der Base $C_7H_{11}ON$, $C_9H_{13}O_2N = C_7H_{10}NO.CO.CH_3$. Farbloses, dickes Oel. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (D., *Ar.* **235**, 239). — $(C_9H_{13}O_2N.HCl)_2PtCl_4 + 4^1/_2H_2O$. Blassrothe Krystallgruppen.

*__Lupinin__ (*S. 891, Z. 2 v. u. bis S. 892*). Zusammensetzung: $C_{10}H_{19}ON$ (Willstätter, Fourneau, *Ar.* **240**, 338). *V.* Im Samen der schwarzen Lupine neben Lupinidin (S. 665), (Schmidt, Gerhard, *Ar.* **235**, 345). Im Samen von Lupinus luteus (W., F., *B.* **35**, 1914). — *Darst.* Man extrahirt den Samen der gelben Lupine mit salzsäurehaltigem Alkohol, destillirt das Lösungsmittel ab, erhitzt den Extractionsrückstand mit Wasser (wobei Fett abgeschieden wird), filtrirt, dampft ein, macht mit Natronlauge alkalisch und schüttelt mit Aether aus. Der Aether hinterlässt ein Gemenge von Lupinin und Lupinidin, welche man trennt, indem man mit Salzsäure und Quecksilberchlorid versetzt, wobei nur Lupinidinquecksilberchlorid ausfällt. Das mit H_2S behandelte Filtrat enthält salzsaures Lupinin, welches durch Behandeln mit NaOH und Ausschütteln gewonnen wird. Der Niederschlag von Lupinidinquecksilberchlorid wird mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und mit H_2S zerlegt; in der vom HgS abfiltrirten Flüssigkeit befindet sich dann das Lupinidinchlorid (Behrend, *Ar.* **235**, 263). Zur Darstellung vgl. auch Ritthausen, *Ch. Z.* **21**, 718. — Farblose Tafeln (aus Aceton) ohne Geruch. Schmelzp.: 68,5—69,2° (corr.) (W., F.). $[\alpha]_D$: —19° bei 17° C. in wässeriger Lösung vom specifischen Gewicht 1,005. Reducirt Fehling'sche Lösung nicht (Sch., G.). Ist gegen $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung momentan beständig. Bleibt beim stundenlangen Kochen mit conc. amylalkoholischer Lösung von Natriumamylat unverändert (W., F.). Wird von Brom in alkoholischer und in wässeriger, sowie in warmer Eisessiglösung nicht angegriffen. Bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel (rauchende Salzsäure, conc. Schwefelsäure, Phosphorpentachlorid oder Phosphorsäureanhydrid) entsteht Anhydrolupinin (S. 664). Bei durchgreifender Oxydation mit Chromsäure entsteht Lupininsäure (S. 664) (W., F.). Besitzt keine nach der Methode von Herzig und H. Meyer nachweisbaren an Stickstoff gebundenen Methylgruppen. Liefert mit Phenylisocyanat ein Additionsproduct (S. 664) (W., F.). — *Chlorhydrat. Schmelzp.: 212—213°. $[\alpha]_D$: —14° in 2%iger Lösung (Berend, *Ar.* **235**, 263). — $C_{20}H_{40}O_2N_2.PtCl_6.{}^1/_2H_2O$. Luftbeständige Krystalle (aus 10%igem, siedendem Alkohol). Schmelzp.: 165° (unter Zersetzung). Verliert das Krystallwasser nicht über H_2SO_4, sondern erst bei 105° (W., F.). — *Golddoppelsalz. Schmelzp.: 196—197° (B.). — $C_{10}H_{19}ON.HBr$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 163—171° (Sch., G.).

Jodmethylat $C_{10}H_{19}ON.CH_3J$. Wasserhelle Krystalle (B., *Ar.* **235**, 279).

„Methyllupinin" $C_{11}H_{21}ON = C_{10}H_{18}(CH_3)ON$. *B.* Man versetzt Lupinin (s. o.) mit CH_3J in Methylalkohol, schüttelt das abfiltrirte Lupininjodmethylat (s. o.) mit Silberoxyd und destillirt zuerst das Wasser im Vacuum ab, dann das Ammoniumhydroxyd ebenfalls im Vacuum (W., F., *B.* **35**, 1921). — Farbloses Oel von fischartigem Geruch. Kp_{15}: 145—146°. Schwer löslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Erweist sich als tertiäre Base. Reducirt $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung. Giebt mit Gold- und Platin-Chlorid ölige Fällungen.

Jodmethylat $C_{10}H_{18}ON(CH_3)_2J$. *B.* Aus Methyllupinin (s. o.) und CH_3J in absolut-alkoholisch-ätherischer Lösung (W., F., *B.* **35**, 1923). — Vierseitige Prismen (aus Alkohol oder Wasser). Schmelzp.: 224—225°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

„Dimethyllupinin" $C_{12}H_{23}ON = C_{10}H_{17}(CH_3)_2ON$. *B.* Durch Destillation von Methyllupininmethylammoniumhydroxyd im Vacuum, neben rückgebildetem „Methyllupinin" (S. 663) (W., F., *B.* **35**, 1924). — Kp_{28-29}: 169—172°. Zeigt ähnliche Eigenschaften wie Methyllupinin. Liefert mit $AuCl_3$ eine ölige Fällung, die beim Erwärmen Gold abscheidet.

Jodmethylat. Syrup. Liefert nach der Ueberführung in das Hydroxyd bei der Destillation neben Trimethylamin (Spl. Bd. I, S. 599) einen stickstofffreien, ungesättigten Körper (W., F.).

***Acetyllupinin** $C_{12}H_{21}O_2N = C_{10}H_{18}(CO.CH_3)ON$ (*S. 892, Z. 19 v. o.*). — $C_{12}H_{21}O_2N.HAuCl_4$. Schmelzp.: 120° (Berend, *Ar.* **235**, 276).

Phenylisocyanatverbindung des Lupinins $C_{17}H_{24}O_2N_2 = (C_{10}H_{18}N)O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Lupinin (S. 663) und Phenylisocyanat (Willstätter, Fourneau, *B.* **35**, 1915). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Benzoyllupinin $C_{17}H_{23}O_2N = C_{10}H_{18}NO.CO.C_6H_5$. Nädelchen. Schmelzp.: 49—50°. So gut wie unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Ist bedeutend giftiger als das Lupinin selbst (Baeyer) (W., F., *Ar.* **240**, 343; D.R.P. 129561; *C.* **1902** I, 790). — $C_{17}H_{23}O_2N.HCl$. Vierseitige, beinahe rechtwinkelige Blättchen. Schmelzp.: 208°. Sehr leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol.

Chlorlupinid $C_{10}H_{18}NCl$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 und $POCl_3$ auf Lupinin (S. 663) (Berend, *Ar.* **235**, 278).— $C_{10}H_{18}NCl.HAuCl_4$.

***Anhydrolupinin** von Liebscher, Baumert (*S. 892, Z. 28 v. o.*) konnte von Willstätter, Fourneau (*B.* **35**, 1916) nicht erhalten werden.

Sogen. ***Dianhydrolupinin** von Liebscher und Baumert (*S. 892*) *besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}N$ und ist demnach als* **Anhydrolupinin** *zu bezeichnen* (W., F., *B.* **35**, 1916). *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Lupinin (S. 663) mit P_2O_5 auf 200° (Berend, *Ar.* **235**, 274). Aus Lupinin in Eisessig und conc. Schwefelsäure bei 180° (W., F.). — Farbloses Oel von narkotischem Geruch. Kp_{726}: 216,5—217,5° (corr.). Schwer löslich in Wasser, mischbar mit organischen Mitteln. Verharzt an der Luft. Liefert mit Pikrinsäure in wässeriger Lösung eine klare, rothe Lösung, solange Anhydrolupinin im Ueberschuss bleibt; mit Pikrinsäure im Ueberschusse ein rothes Harz. Reducirt $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung momentan. — $*(C_{10}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$. Rothbraune Krystalle aus Wasser. Zersetzt sich bei 216°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $C_{10}H_{17}N.HCl.AuCl_3$. Prismen (aus 60%igem Alkohol). Schmelzp.: 140—141° (W., F.); 150° (B.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

Jodmethylat $C_{10}H_{17}N.CH_3J$. Blättchen (aus Alkohol-Aether). Schmelzp.: 180° (unter Zersetzung). Unlöslich in Aether, sonst leicht löslich (W., F.). — $C_{21}H_{36}N_2(CH_3Cl.AuCl_3)_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 180° (B., *Ar.* **235**, 279).

***Oxylupinin** von Baumert (*S. 892, Z. 25 v. u.*) konnte weder von Berend (*Ar.* **235**, 272) noch von Willstätter, Fourneau (*B.* **35**, 1916) erhalten werden.

Lupininsäure $C_{10}H_{17}O_2N = C_9H_{16}N.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Lupinin (S. 663) mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung unter Rückfluss (Willstätter, Fourneau, *B.* **35**, 1918). — Farblose Nadeln aus wässerigem Aceton. Vierseitige Tafeln aus Chloroform. Enthält 3 Mol. H_2O, welche bei 105° entweichen. Schmilzt bei 255°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether und trockenem Aceton. Beständig gegen Ag_2O in der Wärme, sowie gegen $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung. — $C_{10}H_{17}O_2N.HCl$. Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 275° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{10}H_{17}O_2N)_2H_2PtCl_6$. Rothe Prismen aus feuchtem Aceton oder 4—6-seitige, orangegelbe Prismen aus Wasser-, Aceton- und Aether-Gemisch. Zersetzt sich bei 235°. Enthält 3 Mol. H_2O. — $C_{10}H_{17}O_2N.HAuCl_4$. Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 188°.

Lupininsäuremethylester $C_{11}H_{19}O_2N = C_9H_{16}N.CO_2.CH_3$. Farbloses Oel vom Kp_{15}: 131° und alkalischer Reaction (W., F., *B.* **35**, 1920). — Schwer löslich in Wasser. — $(C_{11}H_{19}O_2N)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbige Nadeln. Schmelzp.: 210—212° (unter Zersetzung).

Jodmethylat $C_{11}H_{19}O_2N.CH_3J$. *B.* Aus den Bestandtheilen in methylalkoholischer Lösung (W., F., *B.* **35**, 1920). — Weisse Tafeln (aus Alkohol und Essigester). Schmelzpunkt: 225—226°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Wasser und Chloroform, schwer in Aceton. Gegen Alkalien sehr beständig.

*Lupinidin $C_8H_{15}N$ (*S. 892—893*). *V.* Im Samen der schwarzen Lupine, neben Lupinin (S. 663) (SCHMIDT, GERHARD, *Ar.* **235**, 349). — *Darstellung* aus gelben Lupinen: RITTHAUSEN, *Ch. Z.* **21**, 718. Siehe auch Lupinin. — Schwach gelbliche, fruchtartig riechende Flüssigkeit, welche erst nach längerem Stehen schierlingsartigen Geruch annimmt (BEREND, *Ar.* **235**, 280). — $(C_8H_{15}N)_2 2HCl.HgCl_2$. Sehr charakteristisch. Weisses Krystallpulver. Sehr wenig löslich in kaltem, löslich in heissem Wasser. — *$(C_8H_{15}N)_2$ $2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Schmilzt zuweilen bei 227°; im Allgemeinen findet beim Erhitzen Zersetzung ohne Schmelzen statt. — $C_8H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 189°. — *$(C_8H_{15}N)_2$ HJ. Bildet sich bei Einwirkung von HJ oder CH_3J (im Rohre) auf Lupinidin. Schmelzpunkt: 230°. Blätterige, undurchsichtige Krystalle oder durchsichtige Rhomben. Sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. — *$C_8H_{15}N.H_2SO_4$. $[\alpha]_D$: —15,33° bei 17° in wässeriger Lösung vom specifischen Gewicht 1,0082.

61a. Lycorin $C_{32}H_{32}O_8N_2$. *V.* In den Zwiebeln von Lycoris radiata Herb. (MORISHIMA, *A. Pth.* **40**, 222). — *Darst.* Die von den Schalen befreiten, zerkleinerten Zwiebeln werden zunächst wochenlang bei gewöhnlicher Temperatur mit 80%igem Alkohol extrahirt; den nach dem Abdestilliren des Alkohols erhaltenen Extract digerirt man zur Abscheidung von Kohlehydraten mit viel Kalkmilch und schüttelt dann mit Alkohol durch. Man trennt nun die alkoholische Lösung von den abgeschiedenen Kalkverbindungen der Kohlehydrate, säuert mit Essigsäure schwach an, dampft auf dem Wasserbade ein, filtrirt die ausgeschiedenen Fette ab, macht mit Kalkmilch alkalisch und schüttelt mit Essigester aus. Indem man die Essigesterlösung mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt und die schwefelsaure Lösung mit Soda fällt, gewinnt man das rohe Lycorin (in der Mutterlauge bleibt Sekisanin, s. u.). Zur Reinigung löst man mehrfach in saurem Wasser, fällt wieder mit Alkali und krystallisirt schliesslich aus heissem Weingeist um (M.). — Farblose Krystalle. Färbt sich von 235° ab allmählich gelb; zersetzt sich bei ca. 250° zur tiefbraunen Harzmasse. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, leicht in Säuren. Stark giftig. Conc. Schwefelsäure mit molybdänsaurem Natrium färbt schmutziggrün, dann blau. Kaliumpermanganat mit conc. Schwefelsäure färbt gelb, violett und wieder gelb. Conc. Salpetersäure löst bräunlichgelb. — $C_{32}H_{32}O_8N_2.2HCl + 2H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 208°. — $C_{32}H_{32}O_8N_2.2HCl.PtCl_4$. Schmelzp.: 210° (M., *A. Pth.* **40**, 222).

Sekisanin $C_{34}H_{36}O_9N_2$(?). Alkaloïd aus Lycoris radiata Herb. Aus den Mutterlaugen von Lycorin (s. o.) durch Aether ausgeschüttelt. — Farblose, vierseitige Säulen aus Weingeist. Schmelzp.: ca. 200°. Sehr wenig löslich in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol. Physiologisch unwirksam. Conc. Schwefelsäure mit molybdänsaurem Natrium färbt hellgelb, conc. Schwefelsäure + Kaliumpermanganat röthlich, dann violett und schliesslich gelb. — Platinsalz. Schmelzp.: 194° (MORISCHIMA, *A. Pth.* **40**, 222).

61a. Lysatinin. Ueber ein als Lysatinin bezeichnetes Eiweissspaltungsproduct, dessen Einheitlichkeit noch nicht feststeht vgl.: SIEGFRIED, *H.* **35**, 192.

62. *Lysin, α,ε-Diaminocapronsäure $C_6H_{14}O_2N_2 = NH_2.CH_2.(CH_2)_3.CH(NH_2).CO_2H$ (*S. 893*). a) ***Natürliches Lysin*** (*S. 893*). Zur Constitution vgl.: ELLINGER, *B.* **32**, 3543. *V.* In den Keimpflanzen von Lupinus luteus, Lupinus albus, Vicia sativa, Pisum sativum (E. SCHULZE, *H.* **28**, 465; **30**, 241). — *B.* Entsteht neben anderen Körpern beim Kochen von Gorgonin (jodhaltiger Eiweisskörper aus dem Achsenskelett von Gorgonia Carolinii) mit Salzsäure (1:1) (DRECHSEL, *J. Th.* **1896**, 573). Bei der Selbstgährung der Hefe (KUTSCHER, *H.* **32**, 73). Aus manchen Eiweisskörpern durch Kochen mit 33%iger Schwefelsäure (KOSSEL, KU., *H.* **31**, 165). Bei der Spaltung der Proteïnsubstanzen des Coniferensamens durch Salzsäure (SCH., WINTERSTEIN, *H.* **28**, 459). Bei sehr protrahirter peptischer Verdauung von Eieralbumin (Hptw. Bd. IV, S. 1589) (LANGSTEIN, *B. Ph. P.* **2**, 229). Bei der Hydrolyse von Antipepton α und β (Hptw. Bd. IV, S. 1640 u. Spl. dazu) (SIEGFRIED, *H.* **35**, 164). Bei der Hydrolyse des Seidenleims (Hptw. Bd. IV, S. 1632) (E. FISCHER, SKITA, *H.* **35**, 221). Lysin entsteht indessen nicht bei der Zersetzung des Elastins (Hptw. Bd. IV, S. 1628) durch Salzsäure (BERGH, *H.* **25**, 337). Aus Spongin (Hptw. Bd. IV, S. 1633), Leim (Hptw. Bd. IV, S. 1624), Caseïn (Hptw. Bd. IV, S. 1603) und Pepton (Hptw. Bd. IV, S. 1634) entsteht durch Zersetzung mit verdünnten Mineralsäuren ein und dasselbe Lysin, das gleiche auch aus Fibrin (Hptw. Bd. IV, S. 1601) durch Trypsinverdauung (HENDERSON, *H.* **29**, 320). — Abscheidung durch Natriumpikrat als Lysinpikrat (Ko., *H.* **26**, 586). — Dreht als Chlorhydrat und Carbonat nach rechts (LAWSON, *H.* **28**, 395). Giebt in der Kalischmelze Essigsäure und Propionsäure (Spl. Bd. I, S. 150)

(HE.). Geht unter der Einwirkung von faulendem Pankreas in Pentamethylendiamin (Spl. Bd. I, S. 631) über (ELLINGER, *B.* **32**, 3542). — Trennung von anderen „Hexonbasen" und quantitative Bestimmung: Ko., KU., *H.* **31**, 165. — *$C_6H_{14}O_2N_2.2HCl$. Schmelzpunkt: 193°. $[\alpha]_D$ in 1—4%iger Lösung: + 14,5°—15,5° (HE.). — **Pikrat.** Löst sich bei 21—22° in 180—190 Thln. Wasser (LAWROW).

Eine mit Lysin vielleicht isomere Verbindung entsteht beim Erwärmen von Sturin (S. 689) mit verdünnter Schwefelsäure (Ko., *H.* **25**, 180) sowie bei der Einwirkung von Trypsin (Hptw. Bd. IV, S. 1643) auf Protamine (S. 689) (Ko., *H.* **25**, 190). — $C_6H_{14}O_2N_2.H_2PtCl_6$. — **Pikrat** $C_6H_{14}O_2N_2.C_6H_3O_7N_3$. Schwer löslich in Wasser.

Phenylisocyanatderivat des Lysins $C_{20}H_{22}O_3N_4 = \begin{matrix} CH_2 — (CH_2)_3 — CH — CO \\ NH.CO.NH(C_6H_5) \quad NH.CO.N(C_6H_5) \end{matrix}$. *B.* Durch Versetzen einer mit Alkali schwach alkalisch gemachten Lysinlösung mit Phenylisocyanat und Abdampfen des (nach 4—5 Stunden mittels HCl ausgefällten) amorphen Additionsproductes mit 25%iger Salzsäure (HERZOG, *H.* **34**, 525). — Schwammiger Krystallfilz (aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton). Schmelzp.: 196° (corr.) (E. FISCHER, WEIGERT, *C.* **1902** I, 985).

***Dibenzoylderivat des Lysins, Lysursäure** $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_6H_{12}(C_7H_5O)_2O_2N_2$ (*S. 893*). *Darst.*: LAWROW, *H.* **28**, 585. — Weisses Krystallpulver. Schmelzp.: 144—145° (WILDENOW, *H.* **25**, 523). — $Na.C_{20}H_{21}O_4N_2 + C_{20}H_{22}O_4N_2 + H_2O$. Schmelzp.: 108—109°. 10,2 Thle. lösen sich in 1000 Thln. kaltem Wasser (WI.). — $Sr(C_{20}H_{21}O_4N_2)_2 + 2C_{20}H_{22}O_4N_2 + 2H_2O$. Schmelzp.: 137—138°. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (WI.). — $Sr(C_{20}H_{21}O_4N_2)_2 + H_2O$. Krystallinisch (WI.). — $Ba(C_{20}H_{21}O_4N_2)_2 + 2C_{20}H_{22}O_4N_2 + 2H_2O$. Schmelzp.: 144—148°. Krystallnadeln. Verliert das Krystallwasser erst bei 144°. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol (WI.). — $Ba(C_{20}H_{21}O_4N_2)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Leicht löslich heissem Alkohol, löslich in kaltem Wasser. Schmelzp.: 168° (WI.). — $Ag.C_{20}H_{21}O_4N_2 + ^1/_2 H_2O$. Fast unlöslich in kaltem Wasser (WI.).

b) ***Synthetische α-ε-Diaminocapronsäure, Racemform des Lysins.*** *B.* Durch Reduction von δ-Cyan-α-Oximinovaleriansäureäthylester; man reinigt das Reactionsproduct durch successive Ueberführung in das Phosphorwolframat und Pikrat (E. FISCHER, WEIGERT, *C.* **1902** I, 985). Inactives Lupin entsteht auch beim Kochen von Caseïn (Hptw. Bd. IV, S. 1603) mit Barytwasser (STEUDEL, *H.* **35**, 543). Beim Behandeln mit Phenylisocyanat und nachfolgendem Kochen mit Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_3N_4$ (s. u.). — **Chlorhydrat.** Erweicht gegen 182°, schmilzt bei 183—186° (corr.). Sehr leicht löslich in Wasser. — **Pikrat.** Nadeln. Zersetzt sich gegen 230°. Ziemlich löslich in heissem Wasser (E. F., W.).

Phenylioscyanatderivat des racem. Lysins $C_{20}H_{22}O_3N_4$. Schmelzp.: 182—183° (corr.) (E. FISCHER, WEIGERT).

63. *Alkaloïde der Mandragorawurzel

(*S. 893*). Mandragorawurzel enthält die Alkaloïde Hyoscyamin (S. 615), Hyoscin $C_{17}H_{21}O_4N$ (S. 620), Pseudohyoscyamin (S. 621), Mandragorin $C_{15}H_{19}O_2N$ (s. u.), sowie eine flüchtige Piperidinbase (THOMS, WENTZEL, *B.* **34**, 1023; O. HESSE, *J. pr.* [2] **64**, 274 ff.).

Das im Hptw. Bd. III, S. 893 als **Mandragorin** $C_{17}H_{23}O_3N$ *behandelte Product ist als ein im Wesentlichen aus Hyoscyamin bestehendes Gemisch erkannt worden und daher zu streichen* (TH., W., *B.* **31**, 2031).

Mandragorin $C_{15}H_{19}O_2N$ (*neu*). *V.* In der Mandragorawurzel (O. HESSE, *J. pr.* [2] **64**, 283). — Stark alkalisches, bräunliches Oel. Liefert bei der Spaltung Atropasäure (Spl. Bd. II, S. 849) und eine schlecht krystallisirende Base. — $C_{15}H_{19}O_2N.HAuCl_4$. Pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 124—126°.

68a. Alkaloïde der Nebenniere.

Adrenalin, Epinephrinhydrat, Suprarenin. Zusammensetzung nach v. FÜRTH (*M.* **24**, 261): $C_9H_{13}O_3N$; nach ABEL (*B.* **36**, 1839): $C_{10}H_{13}O_3N + ^1/_2 H_2O$. *V.* In der Nebenniere (TAKAMINE, *C.* **1901** II, 1354; vgl. auch D.R.P. 131496; *C.* **1902** I, 1386; ALDRICH, *Soc.* **80** II, 564; v. FÜRTH, *H.* **24**, 142; **26**, 14; **29**, 105; *B. Ph. P.* **1**, 243). — *Darst.* Durch Auskochen der Rindsnebennieren mit angesäuertem Wasser unter Zusatz von Zinkstaub; die filtrirte Flüssigkeit wird eingeengt, mit $CH_3.OH$ und Bleiacetat gefällt und durch H_2S entbleit, worauf man durch Zusatz von conc. Ammoniak die Krystallisation einleitet (v. F., *M.* **24**, 265). Aus Nebennierenbrei durch Extraction mit Trichloressigsäurelösung und Eintragen von Ammoniak in die filtrirten und unter vermindertem Druck eingeengten Auszüge (AB., *B.* **36**, 1839). — Farblose Prismen, Nadeln oder Rhomben. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Die wässerige Lösung reagirt

alkalisch und oxydirt sich an der Luft leicht unter Rothfärbung. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Säuren und den Lösungen fixer Alkalien (nicht in Ammoniak und Alkalicarbonatlösungen). Enthält keine Methoxylgruppe, wohl aber eine $N.CH_3$-Gruppe (v. F.). Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abgabe basischer Substanzen. Spaltet beim Erhitzen mit Mineralsäuren Stickstoff als Methylamin ab. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure entsteht ein Condensationsproduct von annähernd der Zusammensetzung $C_{35}H_{25}O_{11}N_3$ (v. F.). Geht durch verschiedene Reactionen (Lösen in conc. Salzsäure oder starker Schwefelsäure, Erhitzen im Vacuum auf 117°, Benzoyliren und nachfolgende Verseifung unter Wasserabspaltung) in Epinephrin (s. u.) über (AB.). Mit CH_3J entsteht ein öliger, jodhaltiger Körper, dessen Jod in wässeriger Lösung durch $AgNO_3$ bei Gegenwart von NH_3 oder HNO_3 abgespalten wird. H_2O_2 oder $KMnO_4$ oxydiren unter Bildung von Oxalsäure. Schmelzen mit Aetzkali giebt Protokatechusäure (Spl. Bd. II, S. 1027) und Brenzkatechin (Spl. Bd. II, S. 545) (T.; v. F.). Giebt mit Eisenchlorid Grünfärbung, mit Jod, HNO_3, Kaliumdichromat, Ferricyankalium und Goldchlorid Rothfärbung. Hat in sehr hohem Grade die blutdrucksteigernde und adstringirende Wirkung des Nebennierenextractes (T.).

Epinephrin $C_{10}H_{13}O_3N$. *B.* Aus Epinephrinhydrat (s. o.) durch Lösen in conc. Salzsäure oder starker Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren unter Druck (AB., *B.* **36**, 1844). — Amorph. Alkaloïdartig. — $(C_{10}H_{13}O_3N)_2H_2SO_4$. Mikrokrystallinisches Pulver (aus Alkohol-Aether). Sehr leicht löslich in Wasser. Giebt mit sehr verdünntem Ammoniak eine grüne Färbung.

Benzolsulfonsäurederivat des Suprarenins $C_{27}H_{25}O_9NS_3 = C_9H_{10}O_3N(SO_2.C_6H_5)_3$ Lichtbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform (v. FÜRTH, *M.* **24**, 278). Wird durch Kochen mit conc. Salpetersäure und Schwefelsäure in eine Verbindung $C_{21}H_{17}O_9NS_2$ (s. u.) übergeführt.

Verbindung $C_{21}H_{17}O_9NS_2 = C_9H_7O_5N(SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Kochen des Benzolsulfosuprarenins (s. o.) mit conc. Salpetersäure und Schwefelsäure (v. F., *M.* **24**, 280). — Weisses Pulver. Liefert beim Kochen mit Natronlauge eine kirschrothe Lösung.

Benzoylepinephrin $C_{17}H_{17}O_4N$ (vgl. ABEL, *B.* **36**, 1843). *B.* Aus den wässerigen Extracten der Nebenniere durch Benzoylirung (A., *H.* **28**, 318; vgl. *B.* **36**, 1839). — Amorph. Sehr wenig löslich in Wasser. Giebt Alkaloïdreactionen. Liefert bei der Kalischmelze Skatol (Hptw. Bd. IV, S. 221). Besitzt nicht die blutdrucksteigernde Wirkung der Nebenniere (v. F., *H.* **29**, 105). — $C_{17}H_{17}O_4N.H_2SO_4$. Unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_{17}H_{17}O_4N.C_6H_3O_7N_3$. Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Wasser.

Triacetylbenzoylepinephrin $C_{23}H_{23}O_7N = C_{17}H_{14}NO_4(CO.CH_3)_3$. Weisses, nicht krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser (A., *H.* **28**, 333).

Phenylcarbamidsäureester des Benzoylepinephrins $C_{31}H_{27}O_6N_3 = C_{17}H_{15}NO_4(CO.NH.C_6H_5)_2$. — Sulfat $(C_{31}H_{27}O_6N_3)_2H_2SO_4$ (A., *B.* **36**, 1846).

Verbindung $C_{34}H_{25}O_7N_2(CO.C_6H_5)_3$. *B.* Aus Suprarenin und Benzoësäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 725) bei 300—350° (v. F., *M.* **24**, 281). — Harte, körnige Masse. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Petroleumäther.

71. *Opiumalkaloïde (*S. 894—923*). Verhalten gegen Indicatoren: LEROY. *A. ch.* [7] **21**, 121.

1) ***Morphin** $C_{17}H_{19}O_3N$ (*S. 895—901*). Constitution: (vgl.: KNORR, *B.* **32**, 747; VONGERICHTEN, *B.* **33**, 355; PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **33**, 1814). — 100 Thle. Tetrachlorkohlenstoff lösen bei 17° 0,032 Thle. Morphin (SCHINDELMEISER, *Ch. Z.* **25**, 129). Unlöslich in kaltem Anisol (Trennung von Codeïn, S. 671) (FOUQUET, *Bl.* [3] **17**, 464). Molekulare Verbrennungswärme des Hydrates $C_{17}H_{19}O_3N + H_2O$: 2145,2 Cal. (const. Volumen). $[\alpha]_D^{23}$: —130,9° (in Methylalkohol c = 2,292) (SCHRYVER, LEES, *Soc.* **77**, 1037). Wird durch Elektrolyse zu Dehydromorphin (S. 677) oxydirt (POMMEREHNE, *Ar.* **235**, 367). Liefert durch Destillation mit Zinkstaub Phenanthren, Aminbasen und geringe Mengen eines basischen Oeles, welches die Basen $C_{16}H_{11}N$ und $C_{16}H_{13}N$ (S. 668) enthält (VONGERICHTEN, {SCHRÖTTER, *A.* **210**, 397} V., *B.* **34**, 767, 1162). Durch Einwirkung von PCl_3 entsteht Chloromorphid (S. 670), von PBr_3 Bromomorphid (S. 671) (SCHR., LEES). Wird durch die neutralen Ester der Phosphorsäure und Salpetersäure ebenso wie durch diejenige der Schwefelsäure (D.R.P. 102634) in Codeïn bezw. Aethylmorphin übergeführt (MERCK, D.R.P. 107225, 108075; *C.* **1900** I, 1086). Condensationsproduct mit Formaldehyd: Höchster Farbw., D.R.P. 90207; *Frdl.* **IV**, 1247). Verhalten bei der

H_2 H $N(CH_3)$ CH_2 ? CH_2 O H H HO .OH

Leichenfäulniss: Autenrieth, *C.* **1902** I, 376; Panzer, *C.* **1902** I, 529. Physiologische Wirkung von Morphinderivaten s.: v. Mering, *C.* **1899** I, 697.

Reactionen des Morphins* (*S. 896—897*). Morphin giebt mit einer kalten Lösung von 0,5 g seleniger Säure in 100 g conc. Schwefelsäure erst blaue, dann blaugrüne Färbung (Mecke, *C.* **1899 II, 684). — Mit einer frisch bereiteten Mischung von 2—3 Tropfen Formaldehydlösung und 3 ccm conc. Schwefelsäure färbt sich Morphin zunächst purpurroth, dann violett, endlich fast rein blau. Die blaue Lösung, im Spektroskop betrachtet, löscht Orange und Gelb aus (Marquis, *C.* **1897** I, 249; Kobert, *C.* **1899** II, 149; vgl. auch: Wirthle, *Ch. Z.* **25**, 291; Elias, *C.* **1901** II, 57; Linke, *C.* **1901** II, 130).

Quantitative Bestimmungen von Morphin* (*S. 897—898*). Vgl.: Montemartini, Trasciatti, *G.* **27 II, 302; **29** I, 297; Thoms, *C.* **1898** II, 136; Dieterich, *C.* **1898** II, 389; Reichard, *Ch. Z.* **24**, 1061; **25**, 816; Schidrowitz, *C.* **1902** I, 1178. Gehaltsbestimmung im Opium durch Bildung vom Morphintetrajodid (s. u.): Gordin, Prescott, *Ar.* **237**, 380; vgl. auch: G., P., *C.* **1898** II, 512; **1899** II, 231; *Am. Soc.* **20**, 724. Maassanalytische Bestimmung durch Kaliumjodat und arsenige Säure in alkalischer Lösung: R., *Ch. Z.* **25**, 328.

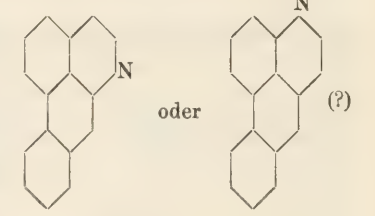
*Salze (*S. 898*). Bildungswärme und Lösungswärme der Morphinsalze: Leroy, *C. r.* **128**, 1108. — *$C_{17}H_{19}O_3N.HCl + 3H_2O$. Nadeln aus Wasser. Löslich in 20 Thln. Wasser. Krystallisirt aus Alkohol wasserfrei. Für das wasserfreie Salz ist $[\alpha]_D^{25}$: $-111,5^0$ ($c = 2,240$) (Schr., Lees). — *$M.HBr + 2H_2O$. Für das wasserfreie Salz ist $[\alpha]_D^{15}$: $-100,4^0$ ($c = 2,49$) (Schr., Lees). — *$M.HJ.J_3$ (Pr., G., *Am. Soc.* **20**, 718). — Morphinsilicowolframat $12WO_3.SiO_2.2H_2O.4C_{17}H_{19}O_3N + 9H_2O$. Lachsfarbiger, amorpher Niederschlag (Bertrand, *C. r.* **128**, 743; *Bl.* [3] **21**, 435). Aus siedender Lösung fällt das Salz mit $8H_2O$ aus. — Oxalat $(C_{17}H_{19}O_3N)_2C_2H_2O_4.4H_2O$ (Leroy, *C. r.* **128**, 1107). — l-Xylonsaures Morphin (vgl. Spl. Bd. I, S. 391) $C_{17}H_{19}O_3N.C_5H_{10}O_6$. Nädelchen (aus 20 Thln. Alkohol). Schmelzp.: 153⁰ (Neuberg, *B.* **35**, 1474). — Benzolthiosulfonat (vgl Hptw. Bd. II, S. 161) $C_{17}H_{19}O_3N.C_6H_6O_2S_2$. Weisse Nädelchen (aus Wasser) (Tröger, Linde, *Ar.* **239**, 131). — p-Toluolthiosulfonat (vgl. Spl. Bd. II, S. 84) $C_{17}H_{19}O_3N.C_7H_8O_2S_2$. Weisse Krystalle (aus heissem Wasser) (T., Linde, *Ar.* **238**, 7). — α-Naphtalinthiosulfonat (vgl. Spl. Bd. II, S. 106) $C_{17}H_{19}O_3N.C_{10}H_8O_2S_2$. Kugelige Krystallaggregate (T., Linde, *Ar.* **239**, 131). — β-Naphtalinthiosulfonat $C_{17}H_{19}O_3N.C_{10}H_8O_2S_2$. Krystallwarzen (T., Linde, *Ar.* **239**, 131).

Morphinmethyläther s. **Codeïn** *Hptw. Bd. III, S. 901ff. und Spl. Bd. III, S. 671ff.*
Andere **O-Alkylderivate des Morphins** *s. Hptw. Bd. III, S. 908 und Spl. Bd. III, S. 674.*

Base $C_{16}H_{13}N$. *B.* Entsteht neben Phenanthren und einer Base $C_{16}H_{11}N$ (s. u.) in geringer Menge beim Destilliren von Morphin über Zinkstaub (V., *B.* **34**, 1163). — Hellgelbes Oel. Die ätherische Lösung fluorescirt blau. Die Lösungen der Salze sind hellgelb gefärbt und fluoresciren stark grün.

Jodmethylat $C_{17}H_{16}NJ$. Gelbe Masse. In Wasser mit gelber Farbe und starker grüner Fluorescenz löslich. Das Hydroxyd ist in Wasser unlöslich, in Aether leicht löslich (V.).

Base $C_{16}H_{11}N$ =



B. In kleiner Menge, neben Phenanthren und einer Base $C_{16}H_{13}N$ (s. o.) durch Destilliren von Morphin über Zinkstaub (V., *B.* **34**, 1163). — Das Jodmethylat liefert mit Natronlauge ein in Wasser lösliches Hydroxyd. — Platinsalz des Chlormethylates $(C_{17}H_{14}NCl)_2PtCl_4$. Gelbweisse Flocken.

Brommorphin $C_{17}H_{18}O_3NBr + {}^1/_2H_2O$. (Das Brom ist an derselben Stelle gebunden wie im Bromcodeïn (Hptw. Bd. III, S. 903). *B.* Aus Diacetylbrommorphin (S. 670) durch Verseifung mit $NaO.CH_3$ in methylalkoholischer Lösung (Vongerichten, *A.* **297**, 209). — Prismen aus Alkohol. Wird erst bei 120⁰ wasserfrei. Wird aus den Salzlösungen durch Na_2CO_3 und durch NH_3 gefällt. Natronlauge löst es nur schwierig, $NaOC_2H_5$ in Methylalkohol leicht; diese Lösung giebt mit CH_3J nur wenig Bromcodeïn. Die Lösung in verdünnter Salpetersäure giebt mit $AgNO_3$ auch bei 90⁰ keine Fällung; nach Zugabe von einigen Tropfen conc. Salpetersäure entsteht bald ein reichlicher Niederschlag von AgBr, während sich die Flüssigkeit intensiv gelb färbt. CH_3J wird erst in der Hitze zum Brommorphinmethyljodid (S. 669) addirt. — $C_{17}H_{18}O_3NBr.HCl + 3H_2O$. Weisse Nadeln aus Wasser.

Tribrommorphinbromhydrat $C_{17}H_{16}O_3NBr_3.HBr$. *B.* Bei der Darstellung von α-Tetrabrommorphinbromhydrat (S. 669) als Nebenproduct (Causse, *C. r.* **126**, 1801). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 178⁰.

α-**Tetrabrommorphin** $C_{17}H_{15}O_3NBr_4.2H_2O$. *B.* Zu einer warmen Lösung von 10 g Morphin in 200 g Bromwasserstoffsäure (D: 1,5) giebt man eine Lösung von 20 g Brom in 80 g Bromwasserstoffsäure, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet, und gewinnt dann durch Erkaltenlassen eine Krystallisation des Bromhydrats (C., *C. r.* **126**, 1799). — Unschmelzbare Krystalle. — $C_{17}H_{15}O_3NBr_4.HBr$. Farblose Krystalle. Schmelzp.: 218°. Unlöslich in kaltem Wasser. Ziemlich löslich in siedendem Wasser und Alkohol. — $(C_{17}H_{15}O_3NBr_4)_2H_2SO_4 + H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Barytverbindung $C_{17}H_{15}O_3NBr_4.{}^1/_2BaO.H_2O$. Leicht veränderliche Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton.

β-**Tetrabrommorphinbromhydrat** $C_{17}H_{15}O_3NBr_4.HBr$. *B.* Durch Zusatz von H_2O_2 oder $KMnO_4$ zu den Mutterlaugen der α-Verbindung (s. o.) (C., *C. r.* **126**, 1800). Durch Zusatz von Brom zu einer Lösung von Morphin in Chloroform, Aether oder Wasser und Digeriren mit verdünnter Natriumdisulfitlösung (C.). — Gelbe, unschmelzbare Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Methylalkohol, Aceton und Alkohol.

***Morphinmethylhydroxyd** $C_{17}H_{19}O_3N.CH_3(OH)$ (*S. 898, Z. 14 v. u.*). Geht durch Trocknen bis 100° in eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{18}H_{21}O_3N$ über, die wohl als ein Phenolbetaïn $\overline{C_{17}H_{18}O_2N.CH_3.O}$ aufzufassen ist (Vongerichten, *B.* **30**, 355). Addirt schon in der Kälte CH_3J und geht in Codeïnjodmethylat (S. 672) über: $C_{16}H_{15}O_2{<}^{O}_{N(CH_3)_2} + {}^{CH_3}_{J} = C_{16}H_{15}O_2{<}^{O.CH_3}_{N(CH_3)_2.J}$.

*Jodid, Morphinjodmethylat (*S. 898, Z. 3 v. u.*). $[\alpha]_D^{25}$: —72,9° (in Wasser, c = 1,162) (Schryver, Lees, *Soc.* **77**, 1038).

β-**Morphimethin** $C_{18}H_{21}O_3N$. *B.* Das Acetylderivat entsteht bei der Spaltung des Morphinmethylhydroxyds (s. o.) mittels Essigsäureanhydrids, neben Diacetylmorphol (Hplw. Bd. II, S. 1000, Z. 24 v. o.) (V., *B.* **32**, 2379). — Krystallinische Masse, erhältlich durch Zerlegen der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats (s. u.) mit Natriummethylat. Giebt mit CH_3J ein in Wasser sehr leicht lösliches, in absolutem Methylalkohol unlösliches Jodmethylat. — $C_{18}H_{21}O_3N.HCl + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkoholen. Lösung in conc. Schwefelsäure kirschroth, nach Zusatz von Wasser blau, später grün. Nach dem Uebersättigen mit Natronlauge fluorescirt die wässerige Lösung blaugrün. Ammoniak fällt die Base in grünlichen, in Aether unlöslichen Flocken.

Brommorphinmethylhydroxyd $C_{16}H_{14}O_2Br{<}^{OH}_{N(CH_3)_2.OH}$ bezw. $C_{16}H_{14}O_2Br{<}^{O}_{N(CH_3)_2}$. *B.* Aus dem Jodid (s. u.) durch Ag_2SO_4 und dann $Ba(OH)_2$ (V., *A.* **297**, 212). — Feine Nadeln. Reagirt alkalisch. Liefert mit CH_3J Bromcodeïnjodmethylat (S. 672). — $C_{17}H_{18}O_3NBr.CH_3J + H_2O$. *B.* Aus Brommorphin (S. 668) beim Kochen mit CH_3J und $CH_3.OH$. Farblose Prismen aus Wasser. Zersetzt sich bei 252°.

***Aethylmorphin** (*S. 899—900*). *B.* Aus Morphin durch Aethylirung mit neutralem Salpetersäure-, Schwefelsäure- oder Phosphorsäure-Aethylester (Hptw. Bd. I, S. 324, 332, 340) (Merck, D.R.P. 102634, 107225, 108075; *Frdl.* **V**, 806, 808).

***Acetylmorphin** $C_{19}H_{21}O_4N = C_{17}H_{18}(C_2H_3O)O_3N$ (*S. 899*). a) *α-Modification (*S. 899*). Färbt sich mit $FeCl_3$. — Das *Chlorhydrat krystallisirt nicht mit $3H_2O$, sondern entweder mit $^1/_2H_2O$ oder wasserfrei (Merck, *Ar.* **237**, 216).

S. 899, Z. 19 v. o. statt: „Privatmittheilung" lies: „Ar. **228**, *573".*

Acetylbrommorphinmethylhydroxyd. *B.* Aus dem Jodid (s. u.) durch Ag_2SO_4 und $Ba(OH)_2$ (Vongerichten, *A.* **297**, 217). — Die stark alkalische Lösung behält diese Reaction auch beim Eindampfen. Der Rückstand addirt CH_3J und liefert dann ein öliges Acetylbromcodeïnmethyljodid (S. 673), das beim Kochen mit Basen in Brom-Methylmorphimethin (S. 672) übergeht. — Jodid $C_{16}H_{13}OBr(O.C_2H_3O){<}^{OH}_{N(CH_3)_2J} + 2H_2O$. *B.* Aus Diacetylbrommorphinmethylhydroxyd (S. 670) durch Erwärmen mit Wasser und Fällen des löslichen Acetats der Monoacetylbase mit KJ (V.). — Platten aus Wasser. Schmelzpunkt: 215—220° (unter Zersetzung). Verwittert an der Luft.

***Diacetylmorphin** (Heroïn) $C_{21}H_{23}O_5N = C_{17}H_{17}(O.CO.CH_3)_2ON$ (*S. 899*). *Darst.* Durch Einwirkung von Acetylchlorid (geringer Ueberschuss) auf Morphin ohne Wärmezufuhr (M., *Ar.* **237**, 214). — Schmelzp.: 171° (M.); 173° (Wesenberg, *C.* **1899** I, 123). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol und heissem Alkohol.

S. 899, Z. 26 v. u. statt: „Privatmittheilung" lies: „Ar. **228**, *573".*

Diacetylbrommorphin $C_{21}H_{22}O_5NBr = C_{17}H_{16}Br(O.CO.CH_3)_2ON$. *B.* Aus Diacetylmorphin (S. 669) durch Brom in wässeriger Suspension (V., *A.* **297**, 208). — Prismen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 208°. Wird aus den Lösungen seiner Salze durch Na_2CO_3 und NH_3 gefällt und von überschüssigem Ammoniak gelöst. $NaO.CH_3$ spaltet zu Brommorphin (S. 668).

Diacetylbrommorphinmethylhydroxyd. *B.* In wässeriger Lösung aus dem Jodid (s. u.) durch Ag_2SO_4 und $Ba(OH)_2$ (V., *A.* **297**, 216). — Sehr unbeständig. Geht beim Stehen oder kurzem Erwärmen über in eine neutrale Lösung des Acetats des Monoacetylbrommorphinmethylhydroxyds (S. 669): $C_{16}H_{13}OBr(O.C_2H_3O) \lessdot {O.C_2H_3O \atop N(CH_3)_2.OH} \longrightarrow C_{16}H_{13}OBr(O.C_2H_3O) \lessdot {OH \atop N(CH_3)_2.O.C_2H_3O}$. — Jodid $C_{17}H_{16}Br(O.CO.CH_3)_2ON.CH_3J + 1^1/_2 H_2O$. *B.* Aus Diacetylbrommorphin (s. o.) und CH_3J in methylalkoholischer Lösung in der Kälte. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: gegen 200°. Beim Kochen mit Natronlauge oder Barytwasser wird keine tertiäre Base abgeschieden.

Triacetylmorphin $C_{23}H_{27}O_8N + H_2O$ (?). *B.* Eine Lösung von 10 g Morphin in 150 g Essigsäureanhydrid wird mit 10 g geschmolzenem Natriumacetat und 10 g Zinkstaub 8—9 Stunden am Rückflusskühler gekocht (CAUSSE, *C. r.* **128**, 181). — Schmelzp.: 155°. Verliert, bei 115° getrocknet, 1 Mol. H_2O und schmilzt dann bei 158°. $[\alpha]_D$: —180° in alkoholischer Lösung. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol. — Oxalat. Büschel. Löslich in Wasser.

***Dipropionylmorphin** $C_{23}H_{27}O_5N = C_{17}H_{17}(O.CO.C_2H_5)_2ON$ (*S. 899*). *Darst.* Durch Einwirkung von Propionsäurechlorid (Spl. Bd. I, S. 164) auf Morphin in der Kälte (M., *Ar.* **237**, 216).

***Benzoylmorphin** $C_{24}H_{23}O_4N$ (*S. 900*). *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Morphin (M., *Ar.* **237**, 216). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 145°. — *Chlorhydrat. Sphenoïdische Krystalle. Schmelzp.: 176—177°.

***Dibenzoylmorphin** $C_{31}H_{27}O_5N$ (*S. 900*). Zersetzt sich beim längeren Kochen mit Wasser in Benzoësäure und Morphin (M.). — $C_{31}H_{27}O_5N.HCl + H_2O$.

***Morphincarbonsäure** $C_{18}H_{19}O_5N$ (*S. 900*). *B.* {.... Morphin .... Chlorameisensäureester .... (OTTO, HOLST, ...}; KNOLL, D.R.P. 38729; *Frdl.* **I**, 582).

***Aethylester** $C_{20}H_{23}O_5N = C_{18}H_{18}NO_5(C_2H_5)$ (*S. 900*). — Oxalat $(C_{20}H_{23}O_5N)_2C_2H_2O_4 + 2H_2O$ (P., H., *B.* **25**, Ref. 202).

Propylester $C_{21}H_{25}O_5N = C_{18}H_{18}NO_5.C_3H_7$. — $(C_{21}H_{25}O_5N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag (M., *Ar.* **237**, 212).

Acetylmorphincarbonsäuremethylester $C_{21}H_{23}O_6N = C_{17}H_{17}(O.CO.CH_3)(O.CO_2.CH_3)ON$. *B.* Analog dem Aethylester (s. u.) (M., D.R.P. 106718; *C.* **1900** I, 1085). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 168°.

Acetylmorphincarbonsäureäthylester $C_{22}H_{25}O_6N = C_{17}H_{17}(O.CO.CH_3)(O.CO_2.C_2H_5)ON$. *B.* Durch Mischen von 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureester und 1 Mol.-Gew. α-Acetylmorphin (S. 669) mit der 12-fachen Menge Benzol und Zulaufen der äquimolekularen Menge Kalilösung in kleinen Portionen (M., *Ar.* **237**, 213; D.R.P. 106718; *C.* **1900** I, 1085). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: ca. 150°. — $C_{22}H_{25}O_6N.HCl$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 185°. — $(C_{22}H_{25}O_6N.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Schmelzp.: 210° (Zersetzung).

Acetylmorphincarbonsäurepropylester $C_{23}H_{27}O_6N = C_{17}H_{17}(O.CO.CH_3)(O.CO_2.C_3H_7)ON$. Nadeln. Schmelzp.: 120° (M., D.R.P. 106718; C. **1900** I, 1085).

Morphoxylessigsäure $C_{19}H_{21}O_5N = C_{17}H_{17}(OH)(O.CH_2.CO_2H)ON$. *B.* Aus Morphinalkali und Chloressigsäure (KNOLL & Co., D.R.P. 116806; *C.* **1901** I, 148). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaction, unlöslich in Aether. Bildet mit Alkalien und Säuren gut krystallisirende Salze. Durch Kochen mit Alkohol entsteht ein Lacton. Physiologische Wirkung: BARNES, *A. Pth.* **46**, 68.

Chloromorphid $C_{17}H_{18}O_2NCl$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_3 auf Morphin (SCHRYVER, LEES, *Soc.* **77**, 1029). — Krystalle vom Schmelzp.: 190°. Leicht löslich in Chloroform, Methylalkohol und heissem Amylalkohol, schwer in siedendem Aethylalkohol, unlöslich in Benzol. $[\alpha]_D$: —375,2° (in Alkohol, c = 0,573). Wird durch Reduction mit Sn + HCl in Desoxymorphin (S. 671) verwandelt. Liefert bei der Zersetzung mit Wasser β-Isomorphin (S. 671) und eine andere noch nicht untersuchte Base (aber nicht Isomorphin, S. 671) (SCHR., L., *Soc.* **79**, 579). Zeigt keine narkotische Wirkung. — $C_{17}H_{18}O_2NCl.HCl$. Stark lichtbrechende Krystalle aus Alkohol $[\alpha]_D^{20}$: —315,3° (in Wasser, c = 1,67). — $C_{17}H_{18}O_2NCl.HBr$. $[\alpha]_D^{19}$: —268,6° (c = 1,65).

Acetylderivat $C_{19}H_{20}O_3NCl = C_{17}H_{17}O_2NCl.CO.CH_3$. *B.* Man erhitzt Chloromorphid (s. o.) mit der fünffachen Menge Acetylchlorid auf dem Wasserbade (SCHR., L., *Soc.* **77**, 1031). — Krystalle aus Aceton. Schmelzp.: 174—178°. — Chlorhydrat. Nadeln.

Bromomorphid $C_{17}H_{18}O_2NBr$. *B.* Man erhitzt 20 g Morphin mit 20 g PBr_3 in 80 g Chloroform 4—5 Stunden auf dem Wasserbade (SCHR., L., *Soc.* **77**, 1032). Aus Isomorphin (s. u.) durch Behandlung mit PBr_3 oder HBr (SCHR., L., *Soc.* **79**, 573). — Mikroskopisches Pulver von bitterem Geschmack. Schmelzp.: 169—170°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether. $[\alpha]_D^{25}$: + 65,9° (in $CH_3.OH$, c = 2,837). Beim Kochen mit Wasser wird Isomorphin neben wenig β-Isomorphin (s. u.) gebildet. — $C_{17}H_{18}O_2NBr.HCl + H_2O$. Nadeln aus Wasser. Aus Alkohol krystallisirt das Salz wasserfrei. Das wasserfreie Salz zeigt $[\alpha]_D^{27}$: + 41,1° (c = 3,157). — $C_{17}H_{18}O_2NBr.HBr.H_2O$. Das aus Alkohol krystallisirte Salz zeigt $[\alpha]_D^{25}$: + 39,5° (c = 2,53).

***Apomorphin** $C_{17}H_{17}O_2N$ (*S. 901*). Giebt mit einer kalten Lösung von 0,5 g seleniger Säure in conc. Schwefelsäure dunkelblauviolette Färbung (MECKE, *C.* **1899** II, 684).

S. 901, Z. 26 v. o. statt: „Privatmittheilung" lies: „Ar. **228**, *590".*

Desoxymorphin $C_{17}H_{19}O_2N$. *B.* Durch Reduction von Chloromorphid (S. 670) mit Sn + HCl (SCHRYVER, LEES, *Soc.* **77**, 1034). — Zeigt keine narkotische Wirkung. — $C_{17}H_{19}O_2N.HCl + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. $[\alpha]_D^{27}$: + 140,3° (c = 2,363).

Ueber ein Desoxymorphin s. auch Hptw. Bd. III, S. 907.

Isomorphin $C_{17}H_{19}O_3N$ = [Strukturformel] ? (SCHRYVER, LEES, *Soc.* **79**, 567). *B.* Man kocht 15 g Bromomorphid (s. o.) mit 150 ccm Wasser am Rückflusskühler (SCHR., L., *Soc.* **77**, 1035). — Nadeln (aus Holzgeist + Aethylacetat). Schmelzp.: 246—248°. Leicht löslich in Holzgeist, löslich in Alkohol und heissem Wasser. $[\alpha]_D^{25}$: — 164,3° (in Methylalkohol; c = 2,01). Zeigt keine narkotische Wirkung. Liefert mit PBr_3 in Chloroformlösung Bromomorphid, ebenso auch mit HBr. Mit PCl_3 liefert es nicht Chloromorphid (S. 670) im Gegensatz zu Morphin. Durch Einwirkung von $C_2H_5.ONa + CH_3J$ entsteht Isocodeïnjodmethylat (S. 673) (SCHR., L., *Soc.* **79**, 575). — $C_{17}H_{19}O_3N.HCl$. Oktaëder aus Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: — 150° (c = 4,76). — $C_{10}H_{19}O_3N.HBr + H_2O$. Prismen aus Wasser. Krystallisirt aus Alkohol wasserfrei. $[\alpha]_D^{15}$: — 127,2° (c = 2,49).

Isomorphinjodmethylat $C_{17}H_{19}O_3N.CH_3J$. *B.* Aus 4,2 g Isomorphin (s. o.) und 5 g CH_3J in 150 ccm Holzgeist auf dem Wasserbade (SCHRYVER, LEES, *Soc.* **77**, 1038). — Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 276° (Zersetzung). $[\alpha]_D^{23}$: — 91,5° (in Wasser, c = 1,696). Durch Behandlung mit Ag_2SO_4, dann mit $Ba(OH)_2$ erhält man eine stark alkalische Lösung, deren Rückstand bei Einwirkung von CH_3J Isocodeïnjodmethylat (S. 673) giebt (SCHR., L., *Soc.* **79**, 574).

Diacetylisomorphinjodmethylat $C_{22}H_{26}O_5NJ = C_{17}H_{17}(O.CO.CH_3)_2ON.CH_3J$. *B.* Aus Isomorphin (s. o.) und Eisessig durch Erwärmen auf dem Wasserbade und Behandeln der erhaltenen Base mit Methyljodid (SCHRYVER, LEES, *Soc.* **79**, 573). — Nadeln. Schmelzp.: 241—242° (unter schwacher Zersetzung).

β-Isomorphin $C_{17}H_{19}O_3N$. *B.* Aus Bromomorphid (s. o.) durch Zersetzung mit Wasser (neben Isomorphin, s. o.) (SCHRYVER, LEES, *Soc.* **79**, 569). Aus Chloromorphid (S. 670) bei der Zersetzung mit Wasser neben einer noch nicht näher untersuchten anderen Base, aber ohne gleichzeitige Bildung von Isomorphin (SCHR., L., *Soc.* **79**, 579). — Rhombische Pyramiden. Schmelzp.: 182°. $[\alpha]_D^{17}$: — 216,2° in Methylalkohol (c = 1,634). Krystallisirt aus Alkohol mit $^1/_2$ Mol. Krystallalkohol, welcher bei längerem Erhitzen auf 120° abgegeben wird. Unlöslich in Aether und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. Die wässerige Lösung reducirt Silbersalze. — $C_{17}H_{19}O_3N.HCl$. Nadeln aus Wasser. $[\alpha]_D^{17}$: — 196,4° in wässeriger Lösung (c = 1,358).

β-Isomorphinjodmethylat $C_{17}H_{19}O_3N.CH_3J$. Tafeln. Schmelzp.: 250° (unter schwacher Zersetzung). $[\alpha]_D^{23}$: — 146,1° in wässeriger Lösung (c = 2,178) (SCHRYVER, LEES).

2) ***Codeïn, Morphinmethyläther** $C_{18}H_{21}O_3N + H_2O$ (*S. 901—908*). *B.* Beim Kochen der alkalischen Lösung von Morphin (S. 667) mit methylschwefelsauren Salzen (KNOLL, D.R.P. 39887; *Frdl.* I, 582). Aus Morphin-Alkali oder -Erdalkali und Dimethylsulfat (MERCK, D.R.P. 102634; *C.* **1899** II, 408). Aus Morphin durch Methylirung mit Methylnitrat oder Trimethylphosphat (M., D.R.P. 107225, 108075; *C.* **1900** I, 1086). Durch Einwirkung von Diazomethan oder Nitroso-Methylurethan auf eine alkalische Morphinlösung (BAYER & Co., D.R.P. 92789; *Frdl.* **IV**, 1247; D.R.P. 95644, 96145; *C.* **1898** I, 812, 1224). — Löst sich in 118,35 Thln. Wasser von 15° (TAMBACH, HENKE, *P. C. H.* **38**, 160). 100 Thle. Tetrachlorkohlenstoff lösen bei 17° 1,328 Thle. Codeïn (SCHINDELMEISER, *Ch. Z.* **25**, 129). Kaltes

Anisol löst nur Codeïn, kein Morphin. Molekulare Verbrennungswärme für das Hydrat $C_{18}H_{21}O_3N + H_2O$: 2327,7 Cal. (const. Druck) (LEROY, *A. ch.* [7] **21**, 100; vgl. L., *C. r.* **129**, 220). Condensationsproduct mit Formaldehyd: Höchster Farbw., D.R.P. 89963; *Frdl.* **IV**, 1246.

S. 902, Z. 23 v. o. statt: „*Touquet*" *lies*: „*Fouquet*".

*Reactionen (*S. 902*). Giebt mit einer Lösung von 0,5 g seleniger Säure in 100 g conc. Schwefelsäure in der Kälte erst blaue, dann smaragdgrüne, schliesslich olivgrüne, in der Wärme stahlblaue, dann braune Färbung (MECKE, *C.* **1899** II, 684).

*Salze (*S. 902—903*). *Chlorhydrat löst sich bei 15° in 26 Thln. Wasser (T., H., *P. C. H.* **38**, 160). — *Sulfat löst sich bei 15° in 33 Thln. Wasser (T.; H.). — *Phosphat löst sich bei 15° in 3,2 Thln. Wasser (T.; H.). — Stickstoffwasserstoffsaures Codeïn $C_{18}H_{21}O_3N.N_3H + 2H_2O$. *B.* Durch Lösen von Codeïn in der Säure (unter möglichster Vermeidung von Erwärmung) und Stehenlassen des Filtrates über Schwefelsäure bei durch zeitweisen Zusatz von 1 Tropfen Stickstoffwasserstoffsäure schwach sauer erhaltener Reaction (POMMEREHNE, *Ar.* **236**, 484). Nadelbüschel. Giebt schon beim Stehen über Schwefelsäure unter Alkalischwerden der Lösung Stickstoffwasserstoffsäure ab. Verliert bei 100° ausser dem Wasser fast sämmtliche Säure. — Kakodylat des Codeïns $(CH_3)_2AsO.OH.C_{18}H_{21}O_3N$. Röthlich weisses, ziemlich zerfliessliches, krystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether (SIBONI, *C.* **1902** I, 744). Reagirt neutral gegen Phenolphtaleïn, alkalisch gegen Lackmus und Helianthin. — p-Toluolthiosulfonat $C_{18}H_{21}O_3N.C_7H_8O_2S_2$. Blättchen aus Alkohol (TRÖGER, LINDE, *Ar.* **239**, 132). — α-Naphtalinthiosulfonat $C_{18}H_{21}O_3N.C_{10}H_8O_2S_2$. Krystalle aus Alkohol (TR.; L.). — β-Naphtalinthiosulfonat $C_{18}H_{21}O_3N.C_{10}H_8O_2S_2$ (TR.; L.).

***Nitrocodeïn** $C_{18}H_{20}O_5N_2$ (*S. 903*). — Entsteht schon durch Einwirkung 15—25%iger Salpetersäure auf Codeïn bei gewöhnlicher Temperatur (TAMBACH, HENKE, *P. C. H.* **38**, 162).

***Codeïnmethylhydroxyd** $C_{18}H_{20}(OH)O_2N.CH_3.OH$ (*S. 903, Z. 20 v. u.*). Das Acetat entsteht beim Erwärmen des Acetylcodeïnmethylhydroxyds (S. 673) in wässeriger Lösung (VONGERICHTEN, *A.* **297**, 220).

*Jodid, Codeïnjodmethylat $C_{18}H_{21}O_3N.CH_3J$ (*S. 903, Z. 19 v. u.*). *B.* Durch Addition von CH_3J an Morphinmethylhydroxyd (S. 669) (V., *B.* **30**, 355). — Schmilzt bei 270° nach vorherigem Erweichen.

***Methylmorphimethin** $C_{19}H_{23}O_3N$ (*S. 903—904*). Zur Constitution vgl.: KNORR, *B.* **32**, 746.

***α-Methylmorphimethinmethylhydroxyd** $C_{19}H_{23}O_3N.CH_3.OH$ (*S. 904, Z. 22 v. o.*). Spaltet beim Erhitzen Trimethylamin (Spl. Bd. I, S. 599) ab (PARTHEIL, GRONOVER, *Ar.* **238**, 162).

***β-Methylmorphimethinjodmethylat** $C_{19}H_{23}O_3N.CH_3J$ (*S. 904, Z. 35 v. o.*). *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem β-Morphimethin (S. 669) mit Natriummethylat und CH_3J in Methylalkohol (V., *B.* **32**, 2380).

Bromcodeïnchlormethylat $C_{18}H_{20}O_3NBr.CH_3Cl + 2^1/_2H_2O$. *B.* Aus dem entsprechenden Jodmethylat (s. u.) durch AgCl (V., *A.* **297**, 218). — Nadeln aus Wasser. Liefert, mit Essigsäureanhydrid gekocht, Acetylbromcodeïnmethylchlorid (S. 673).

Bromcodeïnjodmethylat $C_{18}H_{20}ONBr.CH_3J + H_2O$. *B.* Aus Brommorphinmethylhydroxyd (S. 669) oder aus Bromcodeïn (Hptw. Bd. III, S. 903) durch CH_3J (V., *A.* **297**, 212). — Prismen. Schmelzp.: 242—244°. Liefert direct beim Kochen mit Alkalien oder nach Ueberführung in das Methylhydroxyd und Kochen desselben mit Wasser Brom-Methylmorphimethin, (s. u.).

Brom-Methylmorphimethin $C_{19}H_{22}O_3NBr$. *B.* Aus Bromcodeïnjodmethylat (s. o.) beim Kochen mit Alkalien oder aus Bromcodeïnmethylhydroxyd durch Kochen mit Wasser (V., *A.* **297**, 213). — Blättchen aus Methylalkohol. Schmilzt bei 132°, wird aber erst bei 180° ganz klar; nach dem Erhitzen auf 170—175° erstarrt es bei 150—145° zu Nadeln, die dann erst bei 182—184° schmelzen (zwei physikalisch isomere Modificationen?). Wird aus den Salzen durch Alkalien, Alkalicarbonate und Ammoniak gefällt, von letzterem im Ueberschuss gelöst. Conc. Schwefelsäure löst mit schwarzbrauner, dann fahl blaugrüner Farbe. Liefert mit Acetanhydrid eine Verbindung $C_{17}H_{13}O_3Br$ (acetylirtes Brommethyldioxyphenanthren?, s. u.). — $(C_{19}H_{22}O_3NBr)_2H_2PtCl_6 + 4H_2O$. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser.

Acetylirtes Brommethyldioxyphenanthren (?) $C_{17}H_{13}O_3Br$. *B.* Aus Brommethylmorphimethin (s. o.) bei 2—3-tägigem Kochen mit Acetanhydrid (V., *A.* **297**, 214). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 166°. Conc. Schwefelsäure löst mit gelber, dann grüngelber Farbe.

Dihydromethylmorphimethin $C_{19}H_{25}O_3N$. *B.* Durch Reduction von α-Methylmorphimethin (Hptw. Bd. III, S. 903) mit Natrium + Alkohol entsteht eine ölige Base,

welche in Form des Jodmethylats der Acetylverbindung (s. u.) isolirt wurde (V., *B.* **32**, 1048).

Dihydromethylmorphimethinjodmethylat $C_{20}H_{28}O_3NJ = C_{19}H_{25}O_3N.CH_3J$. *B.* Durch Einwirkung von Alkali auf die Acetylverbindung (s. u.) (V., *B.* **32**, 1048). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 265°. Beim Erhitzen des entsprechenden Hydroxyds mit Essigsäureanhydrid auf 170° wird nur Methylalkohol abgespalten; es entsteht das Acetylderivat des Dihydromethylmorphimethins. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 160° Trimethylamin (Spl. Bd. I, S. 599) und ein stickstofffreies Spaltungsproduct (V., *B.* **34**, 2723).

Acetyldihydromethylmorphimethinjodmethylat $C_{22}H_{30}O_4NJ = C_{19}H_{24}(CO.CH_3)O_3N.CH_3J$. *B.* Aus dem öligen Dihydromethylmorphimethin (S. 672—673) durch folgeweise Behandlung mit Essigsäureanhydrid und CH_3J (V., *B.* **32**, 1048). — Schwach blau fluorescirende Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 262—263°. Leicht löslich in heissem Wasser.

Codeïnmethylenjodidchlorid $C_{19}H_{23}O_3NClJ = C_{18}H_{21}O_3N<^{Cl}_{CH_2J}$. *B.* Durch Einwirkung von AgCl auf Codeïnmethylenjodid (s. u.) (Schmidt, Göhlich, *Ar.* **236**, 640). — Nadeln. Schmelzp.: 235—238°.

Codeïnmethylenjodid $C_{19}H_{23}O_3NJ_2 = C_{18}H_{21}O_3N<^{J}_{CH_2J}$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Codeïn mit CH_2J_2 (Spl. Bd. I, S. 53) auf dem Wasserbade (Sch., G., *Ar.* **236**, 639 Anm.). — Nadeln. Schmelzp.: 214—216°.

***Acetylcodeïn** $C_{20}H_{23}O_4N = C_{18}H_{20}(O.CO.CH_3)O_2N$ (*S. 905*). Addirt CH_3J in methylalkoholischer Lösung in der Kälte (Vongerichten, *A.* **297**, 219).

Acetylcodeïnmethylhydroxyd. *B.* Aus dem Jodid (s. u.) mittels Ag_2SO_4 und $Ba(OH)_2$ (V., *A.* **297**, 219). — Die stark alkalische Lösung wird beim Erwärmen neutral und liefert das Acetat des Codeïnmethylhydroxyds, das beim Kochen mit Barytwasser Methylmorphimethin (S. 672) abscheidet. — Jodid $C_{18}H_{20}(O.CO.CH_3)O_2N.CH_3J$. Aus Acetylcodeïn (s. o.) mit CH_3J und Methylalkohol in der Kälte. Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt: 250—252°.

Acetylbromcodeïnmethylhydroxyd. *B.* Aus den Salzen (s. u.) durch Ag_2SO_4 und $Ba(OH)_2$ in wässeriger Lösung (V., *A.* **297**, 218). — Die stark alkalische Lösung wird beim Kochen neutral (Bildung eines Acetats) und liefert dann beim Kochen mit Barytwasser Brom-Methylmorphimethin (S. 672). — Chlorid $C_{18}H_{19}Br(O.CO.CH_3)O_2N.CH_3Cl$. Aus Bromcodeïnchlormethylat (S. 672) mit Acetanhydrid. Harzige Masse. — Das entsprechende Jodid entsteht aus Acetylbrommorphinmethylhydroxyd (S. 669) durch CH_3J und CH_3OH in der Kälte. Oel, das harzig erstarrt.

S. 905, Z. 18 v. u. statt: „1147“ lies: „1146“.

***Chlorocodid** $C_{18}H_{20}O_2NCl$ (*S. 906—907*). Addirt in der Kälte glatt CH_3J, in der Wärme treten Nebenreactionen ein (Vongerichten, *A.* **297**, 215).

Chlorocodidmethylhydroxyd. *B.* In der wässerigen Lösung aus dem Jodid (s. u.) durch Silberoxyd (V., *A.* **297**, 215). — Die Lösung reagirt alkalisch und giebt direct keine Fällung mit $AgNO_3$; nach kurzem Kochen wird sie neutral und giebt mit $AgNO_3$ Chlorsilber: $C_{18}H_{20}O_2NCl.CH_3.OH = H_2O + C_{18}H_{19}O_2N.CH_3Cl$ (Apocodeïnmethylchlorid?). — Jodid $C_{18}H_{20}O_2NCl.CH_3J$. *B.* Aus Chlorocodid (s. o.) und CH_3J in der Kälte. Weisse, krystallinische Masse.

Bromocodid $C_{18}H_{20}O_2NBr$. *B.* Aus Codeïn durch PBr_3 in Chloroformlösung (Schryver, Lees, *Soc.* **79**, 575). — Blättchen aus Alkohol. Schmilzt bei 162° zu röthlicher Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{20}$: +56,5° in Alkohol (c = 1,887). Durch Zersetzung mit Wasser entsteht Isocodeïn (s. u.).

Ueber ein **Desoxymorphin** *s. auch S. 671.*

Isocodeïn $C_{18}H_{21}O_3N = C_{17}H_{18}(O.CH_3)O_2N$. *B.* Aus Bromocodid (s. o.) durch Zersetzung mit Wasser (Schryver, Lees, *Soc.* **79**, 576). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 144°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol. $[\alpha]_D^{13}$: —169,1° in Methylalkohol (c = 2,384).

Isocodeïnjodmethylat $C_{19}H_{24}O_3NJ = C_{17}H_{18}(O.CH_3)O_2N.CH_3J$. *B.* Aus Isomorphinjodmethylat (S. 671) durch Behandlung mit Silbersulfat, Versetzen der von AgJ abfiltrirten Lösung mit $Ba(OH)_2$, Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit CH_3J (Schryver, Lees, *Soc.* **79**, 574). Aus Isomorphin (S. 671) durch Natriumäthylat und CH_3J in alkoholischer Lösung (Sch., L.). Aus Isocodeïn (s. o.) durch Addition von CH_3J (Sch., L.). — Blättchen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 262° (unter Zersetzung). $[\alpha]_D^{17}$: —99,8° in wässeriger Lösung (c = 2,504). Unlöslich in heissem Alkohol, leicht löslich in

heissem Wasser. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge entsteht Methylisomorphimethin (s. u.).

Methylisomorphimethin $C_{19}H_{23}O_3N = C_{18}H_{20}(O.CH_3)O_2N$. *B.* Aus Isocodeïnjodmethylat (5 g) (S. 673) und 25%iger Natronlauge (6 ccm) in heissem Wasser (25 ccm) (SCH., L., *Soc.* **79**, 577). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 167°. $[\alpha]_D^{20}$: + 64,6° in Chloroform (c = 3,094). — Chlorhydrat. Krystalle aus Wasser.

Methylisomorphimethinmethylhydroxyd. *B.* Aus dem Jodid (s. u.) durch Silberoxyd; wurde nur in Lösung erhalten (SCH., L., *Soc.* **79**, 578). — Liefert beim Erhitzen der Lösung auf 160—170° im Oelbade Morphenolmethyläther (S. 320).

Jodid $C_{20}H_{26}O_3NJ = C_{18}H_{20}(O.CH_3)O_2N.CH_3J$. *B.* Aus Methylisomorphimethin (s. o.) und CH_3J in alkoholischer Lösung (SCH., L., *Soc.* **79**, 578). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 265° (unter schwacher Zersetzung). $[\alpha]_D^{17}$: + 34,7° in wässeriger Lösung (c = 1,56).

***Codäthylin, Morphinäthyläther** $C_{19}H_{23}O_3N + H_2O = C_{17}H_{18}(O.C_2H_5)O_2N + H_2O$ (*S. 908*). *B.* Bei der Einwirkung von äthylschwefelsauren Salzen auf die alkalische Lösung von Morphin (S. 667) (KNOLL, D.R.P. 39887; *Frdl.* **I**, 582). — Schmelzp.: 93° (HESSE, *P. C. H.* **40**, 3, 21; MERCK, *Ar.* **237**, 219). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Chloroform, unlöslich in Petroleumäther. Gleicht in den Farbenreactionen dem Codeïn. — $C_{19}H_{23}O_3N.HCl + H_2O$ („Dionin"). Mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 123° bis 125° (unter Zersetzung). Löslich in ca. 7 Thln. Wasser von 15° und in $1^1/_3$ Thln. Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform.

***Dimorphinäthylenäther** $C_{36}H_{40}O_6N_2 = C_2H_4(O.C_{17}H_{18}O_2N)_2$ (*S. 908, Z. 11 v. o.*). Farblose Nädelchen. Schmelzp.: 188° (MERCK, *Ar.* **237**, 218).

Morphinbenzyläther $C_{24}H_{25}O_3N = C_{17}H_{18}(O.CH_2.C_6H_5)O_2N$. *B.* 1 Thl. Morphin (S. 667) wird mit 0,23 Thln. Natriumäthylat, 0,43 Thln. Benzylchlorid und ca. 20 Thln. absolutem Alkohol erwärmt (MERCK, *Ar.* **237**, 219; D.R.P. 91813; *Frdl.* **IV**, 1245). — Prismen oder Tafeln. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. — Chlorhydrat (Peronin). Farblose Nädelchen. Löslich in 133 Thln. Wasser von 15° (SCHNEEGANS, *C.* **1897 I**, 1100).

Stickstofffreie Spaltungsproducte des Morphins bezw. Codeïns *vgl. Hptw. Bd. II, S. 1000 und Hptw. Bd. III, S. 443, sowie Spl. Bd. II, S. 607 u. Spl. Bd. III, S. 320—321.*

***3-Methoxy-4-Acetoxyphenanthren** $C_{17}H_{14}O_3 = CH_3.O.C_{14}H_8.O.C_2H_3O$ (*S. 908, Z. 16 v. o.*). *Spl. zu dieser Verbindung siehe Spl. Bd. II, S. 607.*

3) ***Hydrocotarnin** $C_{12}H_{15}O_3N$ (*S. 908—909*). *B.* Durch Elektrolyse von (Roh-)Cotarnin (S. 679) in verdünnter Schwefelsäure (BANDOW, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 1577; D.R.P. 94949; *Frdl.* **V**, 920). — Wird von rauchender Salzsäure nicht verändert (KERSTEN, *B.* **31**, 2103). Geht beim Erwärmen mit 73%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade oder durch Einwirkung 82%iger Säure bei gewöhnlicher Temperatur in Hydrodicotarnin (s. u.) über (B., *B.* **30**, 1747). Condensation mit Aldehyden: K., *B.* **31**, 2098.

Hydrodicotarnin $C_{24}H_{28}O_6N_2$. *B.* Entsteht aus Hydrocotarnin durch Stehenlassen mit 82%iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (BANDOW, *B.* **30**, 1747). — Hellgelbe Nadeln (aus Methylalkohol oder Benzol). Schmelzp.: 211°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Benzol, unlöslich in Ammoniak. — $(C_{24}H_{28}O_6N_2)H_2PtCl_6$. Orangegelber Niederschlag. — $C_{24}H_{28}O_6N_2.2HBr$. Nadeln. Schmelzp.: 218—220°. — $C_{24}H_{28}O_6N_2.2HJ$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 227—229°.

Aldehydderivate des Hydrocotarnins.

Verbindung $C_{31}H_{34}O_6N_2 = C_6H_5.CH(C_{12}H_{14}O_3N)_2$. *B.* Aus Hydrocotarnin und Benzaldehyd mittels conc. Salzsäure (KERSTEN, *B.* **31**, 2101). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 229—230°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und Benzaldehyd, unlöslich in Aether, Ligroïn und Alkalien. Lösung in conc. Schwefelsäure bräunlich. — $(C_{31}H_{34}O_6N_2.2HCl)PtCl_4$. Hellgelber, flockiger Niederschlag.

Verbindung $C_{19}H_{20}O_6N_2 = NO_2.C_6H_4.CH(OH).C_{12}H_{14}O_3N$. *B.* Aus Hydrocotarnin und m-Nitrobenzaldehyd (S. 10) mittels rauchender Salzsäure (K., *B.* **31**, 2100). — Gelbliche, krystallinische Flocken (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 170—171°. Löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether, Ligroïn und Alkalien. Lösung in conc. Schwefelsäure grün. — $(C_{19}H_{20}O_6N_2.HCl)_2PtCl_4$. Hellgelber, flockiger Niederschlag.

Verbindung $C_{33}H_{36}O_6N_2 = C_6H_5.CH:CH.CH(C_{12}H_{14}O_3N)_2$. *B.* Aus Hydrocotarnin und Zimmtaldehyd (S. 45) mittels 73%iger Schwefelsäure (DU BOIS-REYMOND, *B.* **31**, 2102). — Schmelzp.: 139—140°. — $(C_{33}H_{36}O_6N_2.2HCl)PtCl_4$.

Verbindung $C_{33}H_{38}O_7N_2 = C_6H_5.C_2H_3(C_{12}H_{14}O_3N).CH(OH).C_{12}H_{14}O_3N$ oder $C_6H_5.C_2H_3(OH).CH(C_{12}H_{14}O_3N)_2$. *B.* Aus Hydrocotarnin und Zimmtaldehyd (S. 45) mittels rauchender Salzsäure (K., *B.* **31**, 2102). — Flocken. Schmelzp.: 228—230° (unter Zersetzung). Lösung in conc. Schwefelsäure braunroth. — $(C_{33}H_{38}O_7N_2)H_2PtCl_6$. Hellgelbe Flocken.

Verbindung $C_{26}H_{27}O_7N = C_{12}H_{13}O_3N < [CH(OH).C_6H_4.OH]_2$. *B.* Aus Hydrocotarnin und Salicylaldehyd (S. 49) mittels rauchender Salzsäure (Kersten, *B.* **31**, 2100). — Graue Flocken. Löslich in Alkohol und Salicylaldehyd, unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Alkalien. Lösung in conc. Schwefelsäure braunroth. — $(C_{26}H_{27}O_7N.HCl)_2PtCl_4$. Ziegelrother, flockiger Niederschlag.

Verbindung $C_{32}H_{34}O_8N_2 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH(C_{12}H_{14}O_3N)_2$. *B.* Aus Hydrocotarnin und Piperonal (S. 75) mittels rauchender Salzsäure (K., *B.* **31**, 2102). — Schmelzp.: 202°. Löslich in conc. Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe. — $(C_{32}H_{34}O_8N_2.2HCl)PtCl_4$. Hellgelbe Flocken.

4) ***Thebaïn** $C_{19}H_{21}O_3N$ (*S. 909—910*). Constitution: (Freund, *B.* **30**, 1357; vgl. auch Knorr, *B.* **32**, 745). — Molekulare Verbrennungswärme: 2441,8 Cal. (const. Druck) (Leroy, *A. ch.* [7] **21**, 105). Wird durch Salzsäure in methylalkoholischer Lösung umgewandelt in das isomere Methebenin $C_{19}H_{21}O_3N$, in äthylalkoholischer Lösung entsteht Aethebenin $C_{20}H_{23}O_3N$ und in propylalkoholischer Lösung Prothebenin $C_{21}H_{25}O_3N$ (Aether des Thebenins, vgl. unten und S. 676) (Freund, Holthof, *B.* **32**, 168; vgl. dazu auch Knorr, *B.* **32**, 745). Kann mit Weinsäure längere Zeit ohne Zersetzung gekocht werden. Wird durch Kochen mit Salmiaklösung in sein Chlorhydrat (Hptw. Bd. III, S. 909) verwandelt. Wird durch Essigsäureanhydrid in Acetylthebaol $(CH_3.O)_2C_{14}H_7.O.CO.CH_3$ (Spl. Bd. II, S. 627) und Methyl-Aethylolamin (Spl. Bd. I, S. 645) gespalten (Fr.). Durch Natrium und Alkohol entsteht Dihydrothebaïn (S. 676).

O.CH₃ | CH₃.N | H₂C | H | O.CH₃ | H₂C | H | O | ?

S. 909, Z. 20 v. u. statt: „in das isomere Thebenin" lies: „in Thebenin".

***Thebaïnjodmethylat** $C_{19}H_{21}O_3N.CH_3J$ (*S. 909, Z. 4 v. u.*). Enthält zwei an Stickstoff gebundene Methylgruppen (Herzig, Meyer, *M.* **18**, 388). Wird durch Kochen mit Kalilauge unter Abspaltung von Tetramethyläthylendiamin (Spl. Bd. I, S. 627) zersetzt; liefert bei dieser Spaltung kein Trimethylamin. Wird durch Essigsäureanhydrid in Acetylthebaol (Spl. Bd. II, S. 627) und Dimethyläthylolamin (Spl. Bd. I, S. 645) gespalten (Freund, *B.* **30**, 1357, 1384).

***Thebenin** (*S. 910*). *Zusammensetzung:* $C_{18}H_{19}O_3N$; Constitution:

O.CH₃ | H₃C>NH | HC | H | H | H₂C | O | OH | ?

(Freund, Michaels, *B.* **30**, 1357, 1374). — *Darst.* Man trägt je 10 g Thebaïn in je 100 ccm fast kochende Salzsäure (D: 1,07) ein, erhält $1^1/_2$—2 Minuten im Sieden, kühlt sofort mit Eis ab und krystallisirt das nun als zähflüssige Masse abgeschiedene Chlorhydrat aus heissem Wasser (F., M.). — Liefert durch Destilliren über Zinkstaub im H-Strome Pyren (Spl. Bd. II, S. 125) und kleine Mengen Thebenidin $C_{15}H_9N$ (Spl. zu Bd. IV, S. 452) (Vongerichten, *B.* **34**, 768). — $*C_{18}H_{19}O_3N.HCl + 3H_2O$. Schmelzp.: 235° (F., M.). — $(C_{18}H_{19}O_3N)_2H_2SO_4 + H_2O$. Schmelzp.: 209—210° (F., M.). — $*C_{18}H_{19}O_3N.C_2H_2O_4 + H_2O$. Schmelzp.: 275—276° (F., M.).

Thebeninmethinmethyljodid $C_{20}H_{24}O_3NJ$ =

O.CH₃ | H₃C | H₃C>N.J | H₃C | HC | H | H | H₂C | O | OH | ?

B. Bei der Einwirkung von CH_3J auf Thebenin (s. o.) neben jodwasserstoffsaurem Thebenin (F., *B.* **27**, 2961; F., M., *B.* **30**, 1357, 1374). — Schmelzp.: 206—208°. Wird durch Alkali in Thebenol und Trimethylamin gespalten.

Methebenin, Thebeninmethyläther $C_{19}H_{21}O_3N = (CH_3.O)_2C_{16}H_{11}O.NH(CH_3)$. *B.* Aus Thebaïn durch methylalkoholische Salzsäure bei 100° (F., Holthof, *B.* **32**, 179). — Anscheinend krystallinische Substanz aus Alkohol. Schmelzpunkt: 165—167°. Wird durch wässerige Salzsäure in Thebenin (s. o.) verwandelt. — $C_{19}H_{21}O_3N.HCl$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 245°. — $C_{19}H_{21}O_3N.HJ$. Mikroskopische rhombische Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 195—198°.

Methebeninmethinmethyljodid $C_{21}H_{26}O_3NJ = (CH_3.O)_2C_{16}H_{11}O.N(CH_3)_3.J$. *B.* Aus Methebeninchlorhydrat (S. 675) durch wiederholte Behandlung mit Natrium und CH_3J (F., H.. *B.* **32**, 181). — Mikroskopische, sechsseitige Säulen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 215°. Liefert, mit Kali erhitzt, Trimethylamin und Methebenol (S. 677).

Aethebenin $C_{20}H_{23}O_3N = (CH_3.O)(C_2H_5O)C_{16}H_{11}O.NH(CH_3)$. *B.* Aus Thebaïn durch äthylalkoholische Salzsäure (F., H., *B.* **32**, 182). — Amorphe, gelbe Substanz. Unlöslich in Alkalien und Carbonaten. — $C_{20}H_{23}O_3N.HCl$. Mikroskopische, sechsseitige Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 245—248°. — $C_{20}H_{23}O_3N.HJ + H_2O$. Rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 206—207°.

Aethebeninmethinmethyljodid $C_{22}H_{28}O_3NJ = (CH_3.O)(C_2H_5O)C_{16}H_{11}O.N(CH_3)_3J$. *B.* Aus Aethebeninchlorhydrat (s. o.) durch Natriumalkoholat und CH_3J (F., H., *B.* **32**, 184). — Mikroskopische Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 215°. Löslich in verdünnter Natronlauge.

Prothebenin $C_{21}H_{25}O_3N = (CH_3.O)(C_3H_7O)C_{16}H_{11}O.NH(CH_3)$. *B.* Aus Thebaïn oder Thebenin durch propylalkoholische Salzsäure bei 100° (F., H., *B.* **32**, 185). — Mikroskopische Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 172—173°. Unlöslich in Alkalien. — $C_{21}H_{25}O_3N.HCl$. Mikroskopische, sechsseitige Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 220° bis 221°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{21}H_{25}O_3N.HJ$. Mikroskopische, rhombische Blättchen. Schmelzp.: 212—213°.

Prothebeninmethinmethyljodid $C_{23}H_{30}O_3NJ = (CH_3.O)(C_3H_7O)C_{16}H_{11}O.N(CH_3)_3J$. *B.* Durch Natriumalkoholat und Methyljodid aus Prothebeninchlorhydrat (s. o.) (F., H., *B.* **32**, 187). — Sechsseitige, mikroskopische Täfelchen. Schmelzp.: 202°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Triacetylverbindung des Thebenins $C_{24}H_{25}O_6N =$ [Formel: Phenanthrengerüst mit O.CH₃, $CH_3.CO$ / CH_3 >N, CH, CH_2, O, $CH_3.CO$, O.CO.CH₃; ?] *B.* Aus Thebeninchlorhydrat (S. 675) und Essigsäureanhydrid (FREUND, MICHAELS, *B.* **30**, 1357, 1376). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp.: 72—80°; aus absolutem Alkohol wasserfreie Krystalle vom Schmelzp.: 160—161°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Kann nicht mehr zu Thebenin verseift werden. In conc. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich.

Diacetyl-Methebenin $C_{23}H_{25}O_5N = (CH_3.O)_2C_{16}H_{10}(C_2H_3O)O.N(CH_3)(CO.CH_3)$. *B.* Aus Methebeninchlorhydrat (S. 675) durch Natriumacetat und Acetanhydrid (F., HOLTHOF, *B.* **32**, 180). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 176°. Unlöslich in kalter, verdünnter Kalilauge.

Diacetyl-Aethebenin $C_{24}H_{27}O_5N = C_{20}H_{21}NO_3(C_2H_3O)_2$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 163° (F., H., *B.* **32**, 183).

Thebenylphenylthioharnstoff $C_{25}H_{24}O_3N_2S = C_6H_5.NH.CS.NC_{18}H_{18}O_3$. *B.* Aus Thebenin (S. 675) und Phenylsenföl (F., M, *B.* **30**, 1357, 1374). — Schmelzp.: 85°. Krystallisirt nicht. Ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

***Morphothebaïn** (*S. 910*). *Zusammensetzung:* $C_{18}H_{19}O_3N$; Constitution: [Formel: CH_3–N< mit H_2C, HC, C_9H_8O, HO, HO.HC——HC; ?] (FREUND, HOLTHOF, *B.* **32**, 188). — Rhombische Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 192—193°. Schwer löslich in Benzol. — *$C_{18}H_{19}O_3N.HCl$. Mikroskopische Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 256—260°. — *$C_{18}H_{19}O_3N.HBr$. Fast weisse Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 270—275°. — $C_{18}H_{19}O_3N.HJ$. Mikroskopische Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 243—244°.

***Morphothebaïnjodmethylat** $C_{19}H_{22}O_3NJ = C_{18}H_{19}O_3N.CH_3J$ (*S. 910*). *B.* Aus der freien Base (s. o.) durch CH_3J (F., H., *B.* **32**, 191). — Quadratische Täfelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 221—222°. Leicht löslich in verdünnten Alkalien. Wird nur durch schmelzendes Alkali gespalten unter Bildung von Trimethyl- und Dimethyl(?)-Amin.

S. 910, Z. 24—23 v. u. streiche den Passus: „Die durch Ag_2O . . . Trimethylamin“.

Triacetyl-Morphothebaïn $C_{24}H_{25}O_6N$. *B.* Aus Morphothebaïnchlorhydrat (s. o.) durch Natriumacetat und Acetanhydrid (FREUND, HOLTHOF, *B.* **32**, 190). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 193—194°. Wird durch Säuren unter Zersetzung gelöst. Unlöslich in Natronlauge.

Dihydrothebaïn $C_{19}H_{23}O_3N = (CH_3.O)_2C_{16}H_{14}ON.CH_3$. *B.* Aus Thebaïn durch Natrium in siedendem Alkohol (FREUND, HOLTHOF, *B.* **32**, 192). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Alkohol, etwas in Alkali. Gegen

schmelzendes Kali sehr beständig. Wird durch Säuren sehr leicht zersetzt, wobei Isocodeïn (s. u.) entsteht.

Dihydrothebaïnjodmethylat $C_{20}H_{26}O_3NJ = (CH_3.O)_2C_{16}H_{14}O > N(CH_3)_2J$. Aus Alkohol vierseitige Prismen vom Schmelzp.: 155—160°; aus Wasser Nädelchen vom Schmelzp.: 75—80° mit 3 Mol. H_2O; aus Methylalkohol Nadeln vom Schmelzp.: 154° mit $1CH_4O$. Leicht löslich in Natronlauge, wird daraus durch NH_4Cl abgeschieden. Durch Lösen in wässeriger, schwefeliger Säure und Fällen mit wenig NH_3 entsteht Isodihydrothebaïnjodhydrat (s. u.) (F., H., *B.* **32**, 193).

Isodihydrothebaïn $C_{19}H_{23}O_3N = (CH_3.O)(HO)C_{16}H_{13}O.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Lösen von Dihydrothebaïnjodmethylat (s. o.) in heisser, wässeriger, schwefeliger Säure und Fällen mit NH_3 bildet sich zuerst das Jodhydrat, dann die freie Base (FREUND, HOLTHOF, *B.* **32**, 195). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 138°. — $C_{19}H_{23}O_3N.HJ$. Weisse Nädelchen. Schmelzp.: 230—235°.

Isodihydrothebaïnjodmethylat $C_{19}H_{23}O_3N.CH_3J$. Krystalle aus Wasser. Schmelzpunkt: 210—215°. Beim Spalten mit Kali entsteht Trimethylamin (F., H., *B.* **32**, 195).

Isocodeïn $C_{18}H_{21}O_3N = (CH_3.O)(HO)C_{17}H_{17}ON(?)$. *B.* Durch Lösen von Dihydrothebaïn (S. 676) in kalter, verdünnter Salzsäure und Fällen mit Sodalösung (FREUND, HOLTHOF, *B.* **32**, 196). — Amorph. Schmelzp.: 70—80°. Leicht löslich in Alkalien. Sehr veränderlich.

Stickstofffreie Spaltungsproducte des Thebaïns.

Northebenol $C_{16}H_{12}O_3 = (HO)_2C_{16}H_{10}O$. *B.* Durch Einwirkung von KOH auf Thebenol (s. u.) in der Hitze (FREUND, MICHAELS, *B.* **30**, 1357, 1374). — Gelbbraune Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 202—203°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton. Wird durch HJ ohne Entwickelung von CH_3J in Northebenoljodhydrin (s. u.) verwandelt.

Northebenoljodhydrin $C_{16}H_{13}O_3J = (HO)_2C_{16}H_{11}OJ$. *B.* Durch Einwirkung von HJ auf Northebenol (s. o.) und Thebenol (s. u.) (F., M., *B.* **30**, 1369, 1382). — Rothbraune Säulen. Zersetzt sich bei 270°. Schwer löslich in Eisessig, leicht in Alkohol.

Thebenol $C_{17}H_{14}O_3$ =

(Strukturformel: H_2C, H_2C, O, $O.CH_3$, OH) oder (Strukturformel: HC, HC, H, H, O, $O.CH_3$, OH) ?

B. Durch Einwirkung von KOH auf die Halogenalkylate des Thebenins (FREUND, MICHAELS, *B.* **30**, 1357, 1374). — Schmelzpunkt: 186—188°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn, Wasser, Soda und Ammoniak, löslich in Kalilauge. Reducirt Silbernitrat unter Spiegelbildung. Kann eine Acetyl- oder eine Methyl-Gruppe aufnehmen. Wird durch KOH in Northebenol (s. o.) verwandelt. Geht sowohl durch Zinkstaubdestillation als auch durch Einwirkung von HJ + Phosphor in Pyren über. — $Na.C_{17}H_{13}O_3 + C_{17}H_{14}O_3$. Schmelzp.: ca. 210—212°.

Acetylthebenol $C_{19}H_{16}O_4 = (CH_3.O)(CH_3.CO.O)C_{16}H_{10}O$. *B.* Aus Thebenol (s. o.) und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (F., M., *B.* **30**, 1357, 1374). — Warzen aus Ligroïn. Schmelzp.: 102—103°. Leicht löslich in Alkohol.

Methebenol, Methyläther des Thebenols $C_{18}H_{16}O_3 = (CH_3.O)_2C_{16}H_{10}O$. *B.* Aus Thebenol (s. o.) und CH_3J in Gegenwart von Natriumäthylat (FREUND, MICHAELS, *B.* **30**, 1357, 1374). Aus Methebeninmethinmethyljodid (S. 676) durch Erhitzen mit Kalilauge (F., HOLTHOF, *B.* **32**, 181). — Rhomboëdrische Tafeln aus Eisessig. Schmelzp.: 133—134°. Sehr leicht löslich in Chloroform.

Aethebenol (Aethyläther des Thebenols) $C_{19}H_{18}O_3 = (CH_3.O)(C_2H_5.O)C_{16}H_{10}O$. *B.* Aus Aethebeninmethinmethyljodid (S. 676) durch Spaltung mit Kali oder aus Thebenol (s. o.) durch Einwirkung von Natrium und C_2H_5J (F., H., *B.* **32**, 184). — Rhombische Täfelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 103—105°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn.

Prothebenol (Propyläther des Thebenols) $C_{20}H_{20}O_3 = (CH_3.O)(C_3H_7O)C_{16}H_{10}O$. *B.* Aus Protheben inmethinmethyljodid (s. o.) durch Einwirkung von Kalilauge oder aus Thebenol durch $NaOC_2H_5$ und C_3H_7J (F., H., *B.* **32**, 187). — Rhombische, mikroskopische Täfelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 103—105°.

5) ***Pseudomorphin, Dehydromorphin** $C_{34}H_{36}O_6N_2 + 3H_2O$ (*S. 910—911*). *B.* Scheidet sich als Chlorhydrat aus einer wässerigen Morphinchlorhydratlösung (S. 668) ab,

wenn dieselbe mit Saft von Russula delica versetzt, einige Tage an der Luft stehen bleibt (Bougault, *C. r.* **134**, 1361). — *Darst.* Durch Oxydation von Morphin mit Ferricyankalium ({Polstorff}; vgl. Vongerichten, *A.* **294**, 209). — Sehr wenig löslich in Chloroform, Amylalkohol, Essigäther und Aether. Das beste Extractionsmittel ist ammoniakalischer Amylalkohol. Das Drehungsvermögen in alkalischer Lösung schwankt sehr, es nimmt zuerst bei steigender Alkalinität ab, passirt ein Minimum und nimmt dann wieder zu. — Die Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von 1 Tropfen einer sehr verdünnten Formaldehydlösung grün.

S. 911, Z. 27 v. o. statt: „**Methylpseudomorphin**" *lies:* „**Dimethylderivat des Pseudomorphins**".

S. 911, Z. 27 v. o. statt: „$C_{34}H_{34}N_2O_6(CH_3.OH)_2 + 8H_2O$" *lies:* „$C_{34}H_{36}N_2O_6(CH_3.OH)_2 + 8H_2O$".

Monomethylpseudomorphin $C_{35}H_{38}O_6N_2 + 7H_2O$. *B.* Man erwärmt 12 g getrocknetes Pseudomorphin mit 200 ccm Methylalkohol, 100 ccm Wasser, 28 ccm n-Natronlauge und 4 g CH_3J, lässt 12 Stunden stehen und kocht den gebildeten Niederschlag mit Wasser aus (Vongerichten, *A.* **294**, 210). — Nadeln. Schwärzt sich bei 257—260°. Unlöslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und in verdünnter Natronlauge (Unterschied von Pseudomorphin). — $C_{35}H_{38}O_6N_2.2HCl + 4H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $C_{35}H_{38}O_6N_2.2HCl.PtCl_4$. Flockiger Niederschlag. — $C_{35}H_{38}O_6N_2.H_2SO_4 + xH_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{35}H_{38}O_6N_2.2CH_3J + 4H_2O$. *B.* Aus 2 Thln. Monomethylpseudomorphin (s. o.), 1 Thl. CH_3J und Holzgeist bei 110° (V.). — Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Aus der wässerigen Lösung fällt NH_3 die Verbindung $CH_3J.C_{35}H_{38}O_6N_2.CH_3(OH) + 6H_2O$, die aus Wasser in schwer löslichen Blättchen krystallisirt.

S. 911, Z. 23 v. u. statt: „Privatmitth." lies: „Ar. **228**, *586".*

Triacetylmethylpseudomorphin $C_{41}H_{44}O_9N_2 = C_{34}H_{32}(CH_3)(C_2H_3O)_3O_6N_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von Monomethylpseudomorphin (s. o.) und Essigsäureanhydrid auf 100° (Vongerichten, *A.* **294**, 217). — Schwer löslich in Aether. — $C_{41}H_{44}O_9N_2.2HCl$ (bei 100°). Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $C_{41}H_{44}O_9N_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag.

Dibenzoylpseudomorphin $C_{48}H_{44}O_8N_2 = C_{34}H_{34}(C_7H_5O)_2O_6N_2$. *B.* Aus Pseudomorphin, Benzoylchlorid und Natronlauge in der Kälte (Vongerichten, *A.* **294**, 215). — Flocken. Unlöslich in Wasser. — $C_{48}H_{44}O_8N_2.2HCl$. Nadeln. — $C_{48}H_{44}O_8N_2.2HCl.PtCl_4$. Weissgelber, flockiger Niederschlag.

Tribenzoylmethylpseudomorphin $C_{56}H_{50}O_9N_2 = C_{34}H_{32}(CH_3)(C_7H_5O)_3O_6N_2$. *B.* Aus Monomethylpseudomorphin (s. o.), Benzoylchlorid und Natronlauge in der Kälte (V., *A.* **294**, 217). — Amorph. — $C_{56}H_{50}O_9N_2.2HCl$. Nadeln. — $C_{56}H_{50}O_9N_2.2HCl.PtCl_4$.

7) ***Laudanin** $C_{20}H_{25}O_4N$ (*S. 912*). Liefert mit Holzgeist und CH_3J Laudaninmethyljodid und geringe Mengen racemischen Laudanosins (S. 679). Mit Aethyljodid entsteht hauptsächlich racemisches Aethyllaudanin (s. u.) (O. Hesse, *J. pr.* [2] **65**, 42). — $Na.C_{20}H_{24}O_4N + 4H_2O$. *B.* Durch conc. Natronlauge. Weisse Prismen.

Racemisches Aethyllaudanin $C_{22}H_{29}O_4N = C_{20}H_{24}(C_2H_5)O_4N$. *B.* Aus Laudanin und Aethyljodid in heissem Alkohol; Ausbeute 80% (Hesse, *J. pr.* [2] **65**, 44). — Firnissartige Masse. Wird bei 40—50° flüssig. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Petroleumäther. Reagirt alkalisch. — $C_{22}H_{29}O_4N.HCl + 5H_2O$. Prismen aus Wasser. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{22}H_{29}O_4N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

9) ***Laudanosin** $C_{21}H_{27}O_4N$ (*S. 912*). Constitution: (N-Methyltetrahydropapaverin) (Pictet, Athanasescu, *B.* **33**, 2347).

CH₂; CH₃.O·; CH₂; CH₃.O·; N.CH₃; CH; CH₂; ·O.CH₃; O.CH₃

a) *d-Laudanosin (natürliches Laudanosin) (*S. 912*). *B.* Aus der Racemverbindung (S. 679) durch Spaltung mit Chinasäure (Ueberführung des natürlichen Papaverins in Laudanosin) (P., A.). — Das chinasaure Salz ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol.

b) l-Laudanosin. *B.* Aus der Racemverbindung (S. 679) durch Spaltung mit Chinasäure (P., A.). — Krystalle aus Petroleumäther. Schmelzp.: 89°. $[\alpha]_D^{15}$: —105,42° in 97%igem Alkohol (c = 3,5960). — Chinasaures Salz. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 120°.

c) racem. Laudanosin. *B.* Durch Reduction von Papaverinchlormethylat mit Zinn und Salzsäure (P., A., *B.* **33**, 2346). Durch Vereinigung von d- und l-Laudanosin (S. 678) (P., A.). Aus Laudanin (S. 678) durch Holzgeist und Methyljodid; Ausbeute 4—6 % (O. Hesse, *J. pr.* [2] **65**, 43). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 115°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Chloroform. Physiologische Wirkung: Babel, *B.* **33**, 2353. — Chlorhydrat. Weisses, hygroskopisches Pulver. Schmelzp.: ca. 123°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. — Quecksilbersalz. Weisse Kügelchen. Schmelzp.: 172°. — $(C_{21}H_{27}O_4N.HCl)_2PtCl_4$. Kryställchen. Schmelzp.: 160° (unter Zersetzung). — Pikrat $C_{21}H_{27}O_4N.C_6H_3O_7N_3$. Durchsichtige Tafeln. Schmelzp.: 174°.

Jodmethylat des racem. Laudanosins $C_{21}H_{27}O_4N.CH_3J$. Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 215—217°. Löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Aether (P., A.).

Jodäthylat $C_{21}H_{27}O_4N.C_2H_5J$. Krystalle vom Schmelzp.: 202—203° (aus Alkohol) (P., A.).

13) ***Narkotin** $C_{22}H_{23}O_7N$ = (Strukturformel: $CH_3.O$, O, $CH_2.O$, CH_2, CH_2, $N.CH_3$, CH, $CH.O$, CO, $O.CH_3$, $O.CH_3$)

(*S. 914—922*). Molekulare Verbrennungswärme: 2644,8 Cal. (const. Druck) (Leroy, *C. r.* **129**, 222; *A. ch.* [7] **21**, 112). Giebt mit einer kalten Lösung von 0,5 g seleniger Säure in 100 g conc. Schwefelsäure grünlichblaue, später kirschrothe Färbung (Mecke, *C.* **1899** II, 684). — *Nr.HCl krystallisirt mit $3H_2O$, von denen $2H_2O$ leicht an der Luft fortgehen (L.).

***Chlormethylat** $C_{23}H_{26}O_7NCl = C_{22}H_{23}O_7N.CH_3Cl$ (*S. 915, Z. 23 v. o.*). *B.* Entsteht in besserer Ausbeute als durch AgCl durch Einwirkung von Chlor auf Narkotinjodmethylat (Hptw. Bd. III, S. 915) (Frankforter, Keller, *Am.* **22**, 61). — $*(C_{22}H_{23}O_7N.CH_3Cl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 221°.

Narkotinmethyltrijodid $C_{23}H_{26}O_7NJ_3 = C_{22}H_{23}O_7N.CH_3J.J_2$. *B.* Als Nebenproduct bei der Einwirkung von Chlor auf Narkotinjodmethylat (Hptw. Bd. III, S. 915) (F., K., *Am.* **22**, 66). — Braune Nadeln. Schmelzp.: 144°. Unlöslich in Wasser.

***Pseudonarceïn** (*S. 915*) *ist identisch mit* **Narceïn** *Hptw. Bd. II, S. 2079 u. Spl. Bd. II, S. 1219 und daher hier zu streichen.*

***Pseudohomonarceïn** (*S. 915*) *ist identisch mit* **Homonarceïn** *Spl. Bd. II, S. 1219 und hier zu streichen.*

Narkotin-o-Xylylenbromid $C_{52}H_{54}O_{14}N_2Br_2 = C_6H_4(CH_2Br.C_{22}H_{23}O_7N)_2$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen der Componenten in alkoholischer Lösung und Fällen mit Aether (Scholtz, *Ar.* **237**, 206). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 160—162°. Sehr leicht löslich in heissem Wasser.

***Cotarnin** $C_{12}H_{15}O_4N$ (*S. 916*). Constitution: $(CH_3.O)(CH_2:O_2:)C_6H<{CH_2—CH_2 \atop CH(OH).N.CH_3}$

bezw. $(CH_3.O)(CH_2:O_2:)C_6H<{CH_2.CH_2 \atop CH:N(OH)(CH_3)}$ (vgl. dazu: Decker, *B.* **33**, 2273; **35**, 2591; Hantzsch, *B.* **33**, 3685). $(CH_2:O_2:)(CH_3.O)C_6H<{CHO \atop CH_2.CH_2.NH.CH_3}$ (vgl. Freund, *B.* **33**, 380). — Elektrisches Leitvermögen: H., Kalb, *B.* **32**, 3128. Geht bei der Elektrolyse in verdünnter Schwefelsäure in Hydrocotarnin (S. 674) über (Bandow, Wolffenstein, *B.* **31**, 1577). Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Oxycotarnin (S. 681), Cotarnsäure, Cotarnmethylimid und Oxalsäure (Wulff, *C.* **1900** I, 1029; F., W., *B.* **35**, 1737). Mit H_2S entsteht Cotarninsulfid (S. 681), mit H_2O_2 Cotarninsuperoxyd (S. 681) (F., Preuss, *B.* **33**, 384). Mit Blausäure entsteht in der Kälte aus Cotarninlösung eine ölige Fällung, die sich rasch in Cyanhydrocotarnin (S. 680) verwandelt (H., K.; vgl. auch F., P., *B.* **33**, 380). Cotarnin vereinigt sich mit Aethylmercaptan in absolutem Aether zu Aethylmercaptohydrocotarnin (S. 681), mit ganz absolutem Alkohol entsteht das analoge Aethoxyhydrocotarnin (S. 681) (F., Bamberg, *B.* **35**, 1752). Biologisches Verhalten: Marfori, *C.* **1897** II, 368.

S. 916, Z. 26 v. o. statt: „A. **248**“ *lies: „A.* **249**“.

***Cotarnmethinmethyljodid** $C_{14}H_{20}O_4NJ = (CH_2:O_2:)(CH_3.O)C_6H(CHO)[CH_2.CH_2.N(CH_3)_3J]$ (*S. 916*). *B.* Durch Kochen von Cotarninsuperoxyd (S. 681) mit CH_3J, neben Jod (F., P., *B.* **33**, 389).

Cotarnincyanid, Cyanhydrocotarnin $C_{13}H_{14}O_3N_2 = C_8H_6O_3<\begin{matrix}CH(CN).N(CH_3)\\ CH_2 \text{---} CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus Cotarnin (S. 679) und Cyanwasserstoff oder aus dem Chlorhydrat durch KCN (Hantzsch, Kalb, *B.* **32**, 3130). — *Darst.* Man löst in Wasser suspendirtes Cotarnin in der nöthigen Menge Salzsäure und trägt KCN ein (Freund, Preuss, *B.* **33**, 386). — Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 95—96° (F., P.); 86° (H., K.). Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und Ligroïn, löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser. Reagirt neutral. Gegen kaltes, wässeriges Alkali beständig. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge bildet sich KCN. Verdünnte wässerige Säuren spalten HCN ab. Durch Salzsäuregas, in Benzol gelöst, entsteht eine krystallinische Masse, die bei 100° sowie beim Lösen in Wasser HCN abspaltet. Bei der Einwirkung von $AgNO_3$ oder Ag_2O entsteht sofort AgCN. Zeigt in absolut alkoholischer Lösung kein elektrisches Leitvermögen, in wässerig-alkoholischer Lösung nur sehr schwaches, in wässeriger Lösung — nach H., K. wegen theilweiser Isomerisation zu dem dissociirbaren Cotarniniumcyanid $C_8H_6O_3<\begin{matrix}CH:N(CH_3).CN\\ CH_2.CH_2\end{matrix}$ (vgl. auch F., Bamberg, *B.* **35**, 1746) — stärkeres Leitvermögen (H., K., *B.* **33**, 2201).

Jodmethylat des Cotarnincyanids $C_{14}H_{17}O_3N_2J = C_{13}H_{14}O_3N_2.CH_3J$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen von Cyancotarnin (s. o.) mit CH_3J (F., P., *B.* **33**, 382, 387). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 204—205° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol. Wird von siedender conc. Salzsäure nicht verändert. Wird von sehr verdünnter Natronlauge oder Natriumsulfhydratlösung zu dem zugehörigen Carbonamid-Jodmethylat (s. u.) verseift, während mit starker Kalilauge die Base $C_{14}H_{18}O_4N_2$ (s. u.) entsteht (F., B., *B.* **35**, 1739).

Jodmethylat des Hydrocotarnincarbonamids $C_{14}H_{19}O_4N_2J =$ $C_8H_6O_3<\begin{matrix}CH(CO.NH_2).N(CH_3)_2.J\\ CH_2 \text{---} CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von Cotarnincyanidjodmethylat (s. o.) mit sehr verdünnter Natronlauge oder Natriumsulfhydratlösung (F., B., *B.* **35**, 1747). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 235°. Geht durch Erhitzen mit starker Kalilauge unter Abspaltung von HJ in die Base $C_{14}H_{18}O_4N_2$ (s. u.) über.

Base $C_{14}H_{18}O_4N_2 = (CH_3.O)(CH_2:O_2)C_6H<\begin{matrix}CH(CO.NH_2).N(CH_3)_2\\ CH:CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch kurzes Kochen einer Lösung von 5 g Cotarnincyanidjodmethylat (s. o.) in 10 ccm 10%iger Kalilauge mit 15 ccm 30%iger Kalilauge (F., B., *B.* **35**, 1747). Durch längeres Kochen des Hydrocotarninthiocarbonamid-Jodmethylats (s. u.) mit Kalilauge (F., B.). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 182°. Geht durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure und Wasser in das Lacton $C_{14}H_{17}O_5N$ (s. u.) über, während bei Anwendung absolut-alkoholischer Salzsäure die Base $C_{13}H_{17}O_3N$ (s. u.) entsteht. — Chlorhydrat. Wasserhaltige Krystalle (aus sehr verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 131°. Schmilzt wasserfrei bei 207—208°. — Jodhydrat. Schmilzt wasserhaltig bei 121°, wasserfrei bei 184°.

Jodmethylat der Base $C_{14}H_{18}O_4N_2$. $C_{15}H_{21}O_4N_2J = C_8H_6O_3(CH:CH_2)[CH(CO.NH_2).N(CH_3)_3J]$. *B.* Durch 3-stdg. Erwärmen der Base mit CH_3J (s. o.) im Wasserbade (F., B., *B.* **35**, 1748). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 195°. Spaltet beim Kochen mit 15%iger Kalilauge Trimethylamin (Spl. Bd. I, S. 599) ab.

Lacton $C_{14}H_{17}O_5N = (CH_3.O)(CH_2:O_2)C_6H<\begin{matrix}CH[N(CH_3)_2] \text{---}\\ CH(CH_3).O.CO\end{matrix}>$. *B.* Durch 5—10 Minuten langes Kochen von 3 g der Base $C_{14}H_{18}O_4N_2$ (s. o.) aus Cotarnincyanidjodmethylat mit 30 ccm gesättigter alkoholischer Salzsäure + 15 ccm Wasser (F., B., *B.* **35**, 1748). — Schmelzp.: 75—78°. Unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{17}O_5N.HJ$. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 168°.

Oxycarbonsäure $C_{14}H_{19}O_6N = (CH_3.O)(CH_2:O_2)C_6H<\begin{matrix}CH[N(CH_3)_2].CO_2H\\ CH(CH_3).OH\end{matrix}$. *B.* Aus dem Lacton $C_{14}H_{17}O_5N$ (s. o.) durch Kochen mit Alkali (F., B., *B.* **35**, 1749). — Krystalle (aus sehr wenig Wasser). Schmelzp.: 207°. Löslich in verdünnten Säuren und Alkalien.

Base $C_{13}H_{17}O_3N = (CH_3.O)(CH_2:O_2)C_6H(CH:CH_2).CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen der Base $C_{14}H_{18}O_4N_2$ (s. o.) aus Cotarnincyanidjodmethylat mit absolut-alkoholischer Salzsäure (F., B., *B.* **35**, 1750). — $C_{13}H_{17}O_3N.HJ$. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 229—230°.

Jodmethylat des Hydrocotarninthiocarbonamids $C_{14}H_{19}O_3N_2JS =$ $C_8H_6O_3<\begin{matrix}CH(CS.NH_2).N(CH_3)_2.J\\ CH_2 \text{---} CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch kurzes Kochen von Cotarnincyanidjodmethylat (s. o.) mit Schwefelammonium (F., B., *B.* **35**, 1750). — Citronengelbe Prismen (aus

wenig Wasser). Schmelzp.: 203°. Geht durch längeres Kochen mit Kalilauge unter Abspaltung von HJ und H_2S in die Base $C_{14}H_{18}O_4N_2$ (S. 680) über.

Methylhydroxyd des Hydrocotarninthiocarbonamids $C_{14}H_{20}O_4N_2S$ = $C_8H_6O_3<\begin{matrix}CH(CS.NH_2).N(CH_3)_2.OH\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung verdünnter Natronlauge auf das entsprechende Jodmethylat (S. 680) (F., B., *B.* **35**, 1751). — Blättchen mit $2H_2O$. Schmelzp.: 135°. Schmilzt wasserfrei bei 141—142°. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf ca. 80°.

Aethoxyhydrocotarnin $C_{14}H_{19}O_4N = (CH_3.O)(CH_2:O_2)C_6H<\begin{matrix}CH(O.C_2H_5).N.CH_3\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch Schütteln von Cotarnin (S. 679) mit ganz absolutem Alkohol (Freund, Bamberg, *B.* **35**, 1753). — Prismatische Krystalle. Erweicht bei 75°. Schmilzt bei 84°. Zersetzt sich bei ca. 125°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Aether. Spaltet sich leicht in Cotarnin und Alkohol. Vereinigt sich mit CH_3J zum Aethoxyhydrocotarninjodmethylat (Hptw. Bd. III, S. 917, Z. 3 v. o.).

Cotarninsuperoxyd $C_{24}H_{28}O_8N_2 = \left[C_8H_6O_3<\begin{matrix}O\text{———}\\ CH.N(CH_3)\\ CH_2.CH_2\end{matrix}\right]_2$. *B.* Durch Zufügen 3%iger H_2O_2-Lösung zur gesättigten methylalkoholischen Cotarninlösung (S. 679) (Freund, Preuss, *B.* **33**, 385, 388). — Krystalle aus Methylalkohol. Schmilzt gegen 140° unter Aufschäumen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol, Chloroform, Essigester und Benzol. Bei längerem Kochen zersetzen sich die Lösungen. Säuren spalten in H_2O_2 und Cotarninsalze. Liefert beim Verreiben mit HCl-gesättigtem Benzol ein in Wasser lösliches Chlorhydrat. Beim Kochen mit CH_3J entsteht Cotarninmethinmethyljodid (S. 679) neben Jod, mit Essigsäureanhydrid Acetylhydrocotarninessigsäure (s. u.).

Aethylmercaptohydrocotarnin $C_{14}H_{19}O_3NS$ = $(CH_3.O)(CH_2:O_2)C_6H<\begin{matrix}CH(S.C_2H_5).N.CH_3\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus Cotarnin (S. 679) und Aethylmercaptan in absolutem Aether (Freund, Bamberg, *B.* **35**, 1752). — Gelblichweisse Krystalle. Schmelzp.: 55°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser.

Jodmethylat des Aethylmercaptohydrocotarnins $C_{15}H_{22}O_3NJS$ = $C_8H_6O_3<\begin{matrix}CH(S.C_2H_5).N(CH_3)_2J\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}$. Krystalle mit $1H_2O$ aus Wasser. Schmilzt wasserhaltig bei 75—80°, wasserfrei bei 95—100°. Sehr leicht löslich in Alkoholen, Aceton und Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Wasser, fast unlöslich in Wasser und Ligroïn (F., B., *B.* **35**, 1752).

Cotarninsulfid $C_{24}H_{28}O_6N_2S = \left[C_8H_6O_3<\begin{matrix}CH.N(CH_3)\\ CH_2.CH_2\end{matrix}\right]_2 S \rightleftarrows \left[C_8H_6O_3<\begin{matrix}CH:N(CH_3)-\\ CH_2.CH_2\end{matrix}\right]_2 S$. *B.* Durch Einleiten von H_2S in kalt gesättigte, alkoholische Cotarninlösung (S. 679) (F., Preuss, *B.* **33**, 384, 387). — Schmilzt bei etwa 146—148° unter Zersetzung. Schwer löslich in Benzol und Alkohol, kaum in Aether und Ligroïn. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Wird von verdünnten Säuren unter Entwickelung von H_2S und Bildung von Cotarninsalzen zersetzt. Beständig gegen wässerige und alkoholische Kalilauge.

S. 917, Z. 26 v. o. statt: „$C_{12}H_{12}BrNO_3 + H_2O$“ lies: „$C_{12}H_{14}BrNO_4$“.

***Acetylhydrocotarninessigsäure** $C_{16}H_{19}O_6N = CO_2H.CH:CH.C_8H_6O_3.CH_2.CH_2.N(CH_3).C_2H_3O$ (*S. 917*). *B.* Durch Kochen von Cotarninsuperoxyd (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (Freund, Preuss, *B.* **33**, 389).

Oxycotarnin $C_{12}H_{13}O_4N + H_2O = C_8H_6O_3<\begin{matrix}CO.N(CH_3)\\ CH_2.CH_2\end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von Cotarnin (S. 679) (6 g + 250 ccm Wasser) mit $KMnO_4$ (19 g + 1 L. Wasser) neben Cotarnmethylimid, Oxalsäure, Cotarnsäure, KCl und CO_2 (Wulf, *C.* **1900** I, 1029; Freund, W., *B.* **35**, 1738). — Prismen mit $1H_2O$ (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzpunkt: 69—70°. Verliert, bei 50—90° getrocknet, 1 Mol. Wasser und zeigt dann den Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Wasser und Benzol, schwer in Aether und Ligroïn. — $(C_{12}H_{13}O_4N)_2H_2PtCl_6$. Tafeln. Schmelzp.: 179—180° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich. — Golddoppelsalz. Schmelzp.: 160°.

Bromderivat $C_{12}H_{12}O_4NBr = (CH_3.O)(CH_2:O_2:)C_6Br{<}^{CO.N(CH_3)}_{CH_2.CH_2}$. *B.* Aus Oxycotarnin (s. o.) und Bromwasser (W., *C.* **1900** I, 1029; F., W., *B.* **35**, 1738). — Krystallinisches Pulver vom Schmelzp.: 125—126°. Schwer löslich in Wasser.

S. 918, Z. 22 v. u. statt: „A. **235**" *lies:* „A. **245**".

* **Bromtarkonin** $C_{11}H_8O_3NBr + 2H_2O$ (*S. 918—919*). Constitution: vgl. Knorr, *B.* **30**, 922 Anm.

S. 919, Z. 19 v. o. statt: „$C_{11}H_8BrNO_3Cl.AuCl_3$" lies: „$C_{11}H_8BrNO_3.CH_3Cl.AuCl_3$".

S. 921, Z. 22 v. o. statt: „A. **218**" *lies: „A.* **212**".

* **Methylnorisonarkotin** $C_{21}H_{21}O_7N$ (*S. 922*). Constitution: $C_6H_2(OH)(O.CH_3){<}^{CO.O}_{CH(C_{12}H_{14}NO_3)}$ (Liebermann, *B.* **30**, 694). — Bildet beim Digeriren mit $CaCO_3$ kein Salz.

* **Isonarkotin** $C_{22}H_{23}O_7N$ (*S. 922*). *Darst.* Durch Erwärmen von Hydrocotarnin (S. 674) mit Opiansäure und rauchender Salzsäure auf 60—70° (Kersten, *B.* **31**, 2099). — Löslich in salpetersäurefreier Schwefelsäure mit schön rother Farbe. — Salze (Bandow, *B.* **30**, 1745): Saures d-weinsaures Salz $C_{22}H_{23}O_7N.C_4H_6O_6 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: ca. 180°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Saures l-weinsaures Salz $C_{22}H_{23}O_7N.C_4H_6O_6 + 3^1/_2H_2O$. Blättchen. Schmelzp.: ca. 180°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Saures traubensaures Salz $C_{22}H_{23}O_7N.C_4H_6O_6$ (Krystallwasser nicht bestimmt). Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Isonarkotinmethylhydroxyd $C_{23}H_{27}O_8N = C_{22}H_{23}O_7N.CH_3.OH$. Hellgelbe, sehr zerfliessliche Masse. Verändert sich in wässeriger Lösung nicht (B., *B.* **30**, 1747). — Platinsalz des Chlorids $(C_{22}H_{23}O_7N.CH_3Cl)_2PtCl_4$ (B.). — Jodid, Isonarkotinmethyljodid $C_{23}H_{26}O_7NJ = C_{22}H_{23}O_7N.CH_3J$. *B.* Beim Erhitzen von Isonarkotin (s. o.) mit CH_3J in alkoholischer Lösung auf 80—100° (B.). Nadeln. Schmelzp.: 212°.

Isonarkotinäthylhydroxyd $C_{24}H_{29}O_8N = C_{22}H_{23}O_7N.C_2H_5.OH$. *B.* Aus dem Jodid (s. u.) und frisch gefälltem Silberoxyd (B., *B.* **30**, 1746). — Zerfliessliche Masse. Färbt sich nicht mit conc. Schwefelsäure. Verändert sich im Gegensatz zu Narkotinäthylhydroxyd (Hptw. Bd. III, S. 915) in wässeriger Lösung nicht. — Chlorid $C_{24}H_{28}O_7NCl = C_{22}H_{23}O_7N.C_2H_5Cl$. Gelbliche Masse. — $(C_{24}H_{28}O_7NCl)_2PtCl_4$. Orangegelber, amorpher Niederschlag. — Jodid $C_{24}H_{28}O_7NJ = C_{22}H_{23}O_7N.C_2H_5J$. *B.* Beim $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von Isonarkotin (s. o.) mit C_2H_5J in alkoholischer Lösung auf 80—100°. Krystalle. Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

S. 922, Z. 16 v. u. statt: „250°" lies: „205°".

18) **Narceïn,** *s. Hptw. Bd. II, S. 2079—2081 und Spl. Bd. II, S. 1219, s. auch* **Narceonsäure,** *Hptw. Bd. II, S. 2082.*

19) **Papaverin,** *s. Hptw. Bd. IV, S. 439 ff.*

71a. Palicureaalkaloïde. Vgl. Santesson, *Ar.* **235**, 143.

71b. Paucin $C_{27}H_{39}O_5N_5$. *V.* In den Pauçonüssen (Merck, D.R.P. 90068; *Frdl.* **IV**, 1244). — Gelbliche Blättchen. Zersetzt sich bei 126°. Unlöslich in Wasser und organischen Solventien, leicht löslich in Alkalien. — $C_{27}H_{39}O_5N_5.2HCl$. Wetzsteinartige Nadeln. Schmelzp.: 245—247°. Mässig löslich in kaltem Wasser. Die Lösung färbt sich mit wenig $FeCl_3$ dunkelgrün. Reducirt Goldchlorid. — $C_{27}H_{39}O_5N_5.H_2PtCl_6$. Mikroskopische Kryställchen, die beim Trocknen unter Wasserverlust canariengelb werden, bei ca. 178° sintern und bei 185° unter Zersetzung schmelzen. — Pikrat. Granatrothe Prismen. Zersetzt sich bei ca. 220° nach vorhergehender Schwärzung. Schwer löslich in kaltem Wasser.

71c. Pectenin. *V.* Im Cereus pecten aboriginum Engelm. (Heyl, *Ar.* **239**, 460). — Schwach bräunlich gefärbte, syrupdicke Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction und eigenthümlich narkotischem Geruch. Löslich in Wasser. Mit conc. Salpetersäure betupft, färbt sich das freie Alkaloïd intensiv braungelb, dann gelbroth. Die farblose Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von conc. Salpetersäure an der Einlaufstelle grün, beim Umrühren schlägt die Farbe in gelbroth um. Die Lösung des Chlorhydrats

giebt mit den meisten Alkaloïdreagentien amorphe Niederschläge. Pharmakologische Untersuchung: HEFFTER, *Ar.* **239**, 462. — Chlorhydrat. Weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle. — Platinsalz. Gelbe, glänzende, in Wasser sehr wenig lösliche Nädelchen mit rund 23% Platin.

72. *Alkaloïde der **Pereiro**-Rinde (*S. 923—924*).

1) ***Geissospermin** (*S. 923*). *Ist identisch mit* **Vellosin** (Hptw. Bd. III, S. 923, sub Nr. **72**, 3).

S. 923, Z. 29 v. u. statt: „von dem $C_{23}H_{28}N_2O_4$" lies: „von dem Vellosin $C_{23}H_{28}N_2O_4$".

74. *Alkaloïde in **Pilocarpusblättern** (*S. 924—926*).

1) ***Pilocarpin** (*S. 924—925*). *Der im Hptw. Bd. III, S. 924, Z. 36—6 v. u. enthaltene Artikel über Pilocarpin ist durch den folgenden zu ersetzen.*

Pilocarpin $C_{11}H_{16}O_2N_2 = \begin{array}{l} C_2H_5.CH\text{—}CH.CH_2.C.N(CH_3).CH \\ \quad\quad CO.O.CH_2 \quad\quad CH\text{———}N \end{array}$? (PINNER, SCHWARZ, *B.* **35**, 2441; vgl. dazu JOWETT, *Soc.* **83**, 438). *V.* Ist das Hauptalkaloïd der Jaborandiblätter (GERRARD, HARDY, *J.* **1875**, 924). Zur Geschichte vgl.: J., *Soc.* **77**, 473. — *Darst.*: PÖHL, Dissertation, St.-Petersburg (1879), 28; *J.* **1880**, 993, 1074. — Nadeln. Schmelzp.: 34° (PI., SCH., *B.* **35**, 210). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Benzin und Aether, unlöslich in Petroleumäther. Spec. Drehung: α_D: + 106° bei 18° in 2%iger wässeriger Lösung; fixe Alkalien erniedrigen das Drehungsvermögen (PETIT, *B.* **10**, 896; PE., POLONOWSKI, *C.* **1897** I, 1126; *Bl.* [3] **17**, 556). $[\alpha]_D$: + 100—101°; auch in wässeriger Lösung sinkt das Drehungsvermögen allmählich (J., *Soc*, **77**, 480). Geht bei der Destillation im Vacuum theilweise in Isopilocarpin (S. 684) über (J.). Durch fixe Alkalien entstehen die Salze der Pilocarpinsäure (S. 684) (H., CALMELS, *Bl.* **46**, 479; **48**, 221). Die Lösung des salzsauren Pilocarpins wird durch $HgCl_2$ nicht gefällt; die wässerige Lösung der freien Base giebt mit $HgCl_2$ einen weissen Niederschlag (PI., SCH., *B.* **35**, 202). Durch Oxydation mit $KMnO_4$ oder mit H_2O_2 in der Kälte entstehen im Wesentlichen Homopilomalsäure (S. 687) bezw. Homopilopinsäure (S. 686), NH_3, Methylamin und CO_2; als Nebenproducte bilden sich stickstoffhaltige Körper, darunter eine Säure, deren Baryumsalz die Formel $Ba.C_{11}H_{15}O_5N$ zu haben scheint, und eine indifferente Verbindung vom Schmelzp.: 94° (wahrscheinlich Methylharnstoff; Spl. Bd. I, S. 728). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in der Wärme entsteht Pilopinsäure $C_7H_{10}O_4$ (S. 687) (aus einer Säure $C_7H_{12}O_5$ durch Anhydrisirung gebildet). Chromsäuregemisch oxydirt zu Pilocarpoësäure (S. 686), daneben entsteht in geringer Menge eine Verbindung $C_8H_{10}O_2N_2$ vom Schmelzp.: 153° (S. 686) (PI., KOHLHAMMER, *B.* **33**, 2357; **34**, 733; PI., SCH., *B.* **35**, 196, 209, 2441, 2451; J., *Soc.* **83**, 439, 450). Pilocarpin liefert in trockenem Chloroform mit 2 Atomen Brom Dibrompilocarpin (S. 684) neben HBr, mit 4 Atomen Brom ein Perbromid $C_{11}H_{14}O_2N_2Br_2.HBr_3$; beim Erhitzen mit Brom und Wasser entsteht Bromcarpinsäure (S. 686) (PI., K., *B.* **33**, 1424; PI., SCH., *B.* **35**, 202). — Giftig. Wirkt wie Nikotin.

$C_{11}H_{16}O_2N_2.HCl$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 204—205° (J., *Soc.* **77**, 477); 200° (PE., PO., *C.* **1897** I, 1213; *Bl.* [3] **17**, 559). Löslich in gleichen Theilen Wasser und in 10 Theilen absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aether und Chloroform (J., *C.* **1899** II, 441). $[\alpha]_D$: 91° (PE., PO.); 91,74° (c = 9,924) (J.); verringert beim Erhitzen auf 200° die optische Drehung, ohne aber die Zusammensetzung zu ändern (MERCK, *Ar.* **236**, 142). — $(C_{11}H_{16}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$. Platten. Schmelzp.: 218° (unter Zersetzung) (J.); 213°. 0,8 g lösen sich in 100 ccm Wasser von 23° (PE., PO., *C.* **1897** II, 362; *Bl.* [3] **17**, 704). — $C_{11}H_{16}O_2N_2.HAuCl_4.H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 117—130° (J.); 100° (PE., PO.). Liefert durch Kochen mit Wasser die Verbindung $C_{11}H_{16}O_2N_2.AuCl_3$. [Krystalle vom Schmelzp.: 163° (J.); 167° (PE., PO.)]. — $C_{11}H_{16}O_2N_2.HBr$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 185° (J.); 178° (PE., PO.). $[\alpha]_D$: + 76° (c = 2) (PE., PO.); + 77,05° (c = 10,058) (J.). — $C_{11}H_{16}O_2N_2.HNO_3$. Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). Schmelzp.: 178° (corr.) (J.). Löslich in 6,4 Thln. Wasser, in 269,3 Thln. absolutem Alkohol bei 20° (J.). Absorptionsspectrum: DOBBIE, *Soc.* **83**, 453. $[\alpha]_D$: + 82,2° (PE., PO.); + 82,90° (c = 9,572) (J.). Der Nachweis von Isopilocarpinnitrat (S. 685) im Nitrat des Pilocarpins beruht auf der Erniedrigung des Schmelzpunktes, undeutlicher Krystallisation und besonders auf Verringerung des Drehungsvermögens. 2% des ersteren sind auf polarimetrischem Wege im Pilocarpinnitrat nachweisbar (PE., PO., *C.* **1897** II, 132; *Bl.* [3] **17**, 565). — Sulfat. Krystalle aus Alkohol-Aether. Schmelzpunkt: 132°. $[\alpha]_D$: + 84,72° (c = 7,318) (J.). Schmelzp.: 120°. $[\alpha]_D$: + 85° (PE., PO.). — $C_{11}H_{16}O_2N_2.HSCN.Cr(NH_3)_2.(SCN)_3$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **45**, 368). — Pikrat. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 147° (J.); 159—160° (PE., PO.). — Salicylat. Schmelzpunkt: 120°. $[\alpha]_D$: + 62,5° (PE., PO.).

Verbindungen von Pilocarpin mit Metallsalzen. $C_{11}H_{16}O_2N_2.HgCl_2$ entsteht durch Zusatz von $HgCl_2$ zur wässerigen Lösung der Base. Löslich in heissem Wasser. Schmelzp.: 145°. Beginnt bei 127° zu erweichen (Pi., Sch., *B.* **35**, 202). — $C_{11}H_{16}O_2N_2.AgNO_3$. Krystalle. Schmelzpunkt: 141° (J., *Soc.* **77**, 483). — $C_{11}H_{16}O_2N_2.AuCl_3$ s. o.

Pilocarpinsäure. *B.* Durch Einwirkung von fixem Alkali auf Pilocarpin entstehen die Salze der Pilocarpinsäure; durch Zersetzung des Baryumsalzes mit H_2SO_4 erhält man die freie Säure (Pe., Po., *C.* **1897** II, 132; *Bl.* [3] **17**, 566). — Syrupöse Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzin. Geht in saurer Lösung allmählich durch Wasserabspaltung in Pilocarpin über. Dreht in alkalischer Lösung rechts.

Pilocarpinjodäthylat $C_{11}H_{16}O_2N_2.C_2H_5J$. *B.* Durch Erwärmen der Componenten (Pinner, Schwarz, *B.* **35**, 2452). — Cubische Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 114° (J., *Soc.* **77**, 479). Liefert beim Kochen mit 20—25%iger Kalilauge quantitativ Methylamin (Spl. Bd. I, S. 596) und Aethylamin (Spl. Bd. I, S. 600) neben Ameisensäure, geringen Mengen Homopilomalsäure (S. 687) und einem durch Säuren fällbaren Oel.

Pilocarpinbrompropylat. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Pilocarpin mit Propylbromid (Spl. Bd. I, S. 43) (P., Sch., *B.* **35**, 2455). — Spaltet beim Erhitzen mit Kalilauge quantitativ Methylamin (Spl. Bd. I, S. 596) und Propylamin (Spl. Bd. I, S. 604) ab.

***Dibrompilocarpin** $C_{11}H_{14}O_2N_2Br_2$ (*S. 925*). Zur Constitution vgl.: Jowett, *Soc.* **83**, 461. *B.* Durch Uebergiessen des Bromhydratperbromids (s. u.) mit Ammoniak (Pinner, Kohlhammer, *B.* **33**, 1429). Durch Einwirkung von 2 Atomen Brom auf Pilocarpin in trockenem Chloroform in der Kälte (P., Sch., *B.* **35**, 203). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 95°. $[\alpha]_D^{15}$: $+43{,}6°$ in Alkohol (c = 3,444) (J., *Soc.* **79**, 597). Schmelzp.: 94°. $[\alpha]_D^{18}$: $+31° 9'$ (0,4204 g Substanz in 19,16 g Alkohol) (P., Sch.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Aether. Schwach basisch. Reagirt nicht mit Methyljodid und scheidet sich aus der Lösung in verdünnter heisser Schwefelsäure unverändert ab (J.). Bei der Reduction mit Zink und Eisessig entsteht quantitativ Pilocarpin (J.). Liefert beim Kochen mit Barytwasser dibromisopilocarpinsaures Baryum (S. 685) (P., Sch., *B.* **35**, 2450). — ***Dibrompilocarpinbromhydratperbromid** $C_{11}H_{15}O_2N_2Br_5 = C_{11}H_{14}O_2N_2Br_2.HBr.Br_2$ (*S. 925, Z. 4 v. o.*). *Darst.* Durch langsames Zufügen von 3 Thln. Brom, gelöst in 6 Thln. Essigsäure, zu einer Lösung von Pilocarpin in der fünffachen Menge 80%iger Essigsäure (P., K., *B.* **33**, 1428). Gelbrothe Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether und Chloroform, sonst leicht löslich. Schmelzpunkt: 106°.

S. 925, Z. 6 v. o. statt: „Bl. ***42****, 296" lies: „C. r.* ***97****, 1435".*

S. 925, Z. 7. v. o. statt: „$C_{10}H_{14}Br_2N_2O_4$" lies: „$C_{10}H_{14}Br_2N_2O_2$".

1a) **Isopilocarpin** $C_{11}H_{16}O_2N_2$. (Zur Benennung vgl.: Jowett, *Soc.* **77**, 483). Constitution:

```
C2H5.CH — CH.CH2.C.N(CH3)                  C2H5.CH — CH.CH2.C ———— N
   :       :       ::        >CH   oder       :       :       ::         >CH?
CO.O.CH2          CH ——— N                 CO.O.CH2          CH.N(CH3)
```

(J., *Soc.* **83**, 438). Ist nach J. (*Soc.* **83**, 438) stereoisomer mit Pilocarpin. Zur Constitution vgl. ferner: Pinner, Schwarz, *B.* **35**, 2449. — *V.* In den Jaborandiblättern, fertig gebildet (J., *Soc.* **77**, 487). — *B.* Aus Pilocarpin (S. 683) langsam durch Einwirkung von Natronlauge oder Natriumäthylat (Petit, Polonowski, *C.* **1897** I, 1126; **1897** II, 361; *Bl.* [3] **17**, 703; vgl. dagegen: Pi., Kohlhammer, *B.* **33**, 1426). Quantitativ und ohne Gewichtsverlust durch ¼-stdg. Schmelzen von Pilocarpinchlorhydrat (S. 683) bei ca. 200° (Pe., Po., *Bl.* [3] **17**, 702; vgl. auch: Hardy, Calmels, *Bl.* **46**, 479). — Farbloses Oel. Kp_{10}: 261° (J., *Soc.* **77**, 486). Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Chloroform, schwer in Benzin, unlöslich in Ligroïn. α_D: $+50°$ (in 2%iger Lösung bei 18° (Pe., Po.); $+42{,}8°$ (in 6—12%iger Lösung) (J.); beim Behandeln mit fixen Alkalihydraten wird $[\alpha]_D$: $-3°$ in Folge der Bildung von Isopilocarpinsäure (s. u.) (Pe., Po., *C.* **1897** I, 1213; *Bl.* [3] **17**, 560). Giebt (im Gegensatz zu Pilocarpin) in HCl-Lösung mit $HgCl_2$ einen zuerst öligen, später krystallinischen Niederschlag (Pi., Sch., *B.* **35**, 202). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Ammoniak, Methylamin, Essigsäure, Propionsäure, Pilomalsäure $C_7H_{12}O_5$ (bezw. Pilopinsäure $C_7H_{10}O_4$, S. 687), Homopilomalsäure $C_8H_{14}O_5$ (bezw. Homopilopinsäure $C_8H_{12}O_4$, S. 686) und Oxalsäure (J., *Soc.* **77**, 855; **79**, 600, 1331; vgl. Pi., Sch., *B.* **35**, 197). Wird von Chromsäuregemisch langsam oxydirt, wobei fettsäureartige Producte entstehen (Pi, Sch., *B.* **35**, 207). Wird durch HJ, Zink und Eisessig, sowie Natrium in Amylalkohol nicht reducirt (J., *Soc.* **79**, 601); ist auch auf elektrolytischem Wege nicht reducirbar (J., *Soc.* **83**, 451). Liefert mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur Dibromisopilocarpinperbromid (S. 685) (Pi., Sch., *B.* **35**, 202); bei Einwirkung von Brom in Eisessig entsteht als Hauptproduct Dibromisopilocarpin (neben

wenig Monobromisopilocarpin, s. u.). Durch Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung bei 100° entstehen als Hauptproducte Dibromisopilacarpininsäure und Monobromisopilocarpininsäure (Hptw. Bd. IV, S. 500) (J., *Soc.* **79**, 582; vgl. Pi., Sch., *B.* **35**, 206). Bei Destillation mit Natronkalk entsteht NH_3, Methylamin, 1-Methylglyoxalin (Spl. zu Bd. IV, S. 518), 1,4- (oder 1,5)-Dimethylglyoxalin (Spl. zu Bd. IV, S. 530), 1,4- (oder 1,5)-Methylamylglyoxalin und wahrscheinlich 1,4- (oder 1,5)-Methylamenylglyoxalin (J., *Soc.* **83**, 442). Beim Schmelzen mit Kali entsteht Buttersäure (J., Privatmittheilung), neben NH_3 und Methylamin (J., *Soc.* **77**, 859). Pilocarpin bleibt bei stundenlangem Kochen mit Benzoylchlorid unverändert (Pi., Sch., *B.* **35**, 2442).

Salze: J., *Soc.* **77**, 484; Pe., Po., *C.* **1897** I, 1213; *Bl.* [3] **17**, 560. $(C_{11}H_{16}O_2N_2.HCl)_2H_2O$. Krystalle aus Alkohol-Aether. Schmilzt lufttrocken bei 127°, wasserfrei bei 159°. $[\alpha]_D$: + 38,8° (c = 4,974) (J.). Nach Pe., Po. krystallisirt das Chlorhydrat mit 1½ Mol. H_2O, schmilzt bei 124° und zeigt $[\alpha]_D$: + 37,3°. — $(C_{11}H_{16}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbige Schuppen. Schmelzp.: 226—227° (J.); 222—224°. 0,4 g lösen sich in 100 ccm Wasser von 23° (Pe., Po., *C.* **1897** II, 362; *Bl.* [3] **17**, 704). — $C_{11}H_{16}O_2N_2.HAuCl_4$. Krystalle. Schmelzp.: 158—159° (J.); 160° (Pe., Po.). Liefert beim Kochen mit Wasser die Verbindung $C_{11}H_{16}O_2N_2.AuCl_3$ vom Schmelzp.: 185—186° (J.); 190° (Pe., Po.). — Bromhydrat. Wasserfreie Krystalle aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 147°. $[\alpha]_D$: + 32,8° (c = 2,288) (J.). Schmelzp.: 143°. $[\alpha]_D$: + 32,6° (Pe., Po.). — $C_{11}H_{16}O_2N_2.HNO_3$. Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 159° (J.); 158° (Pe., Po.). $[\alpha]_D$: + 35,68° (c = 6,586) (J.). Löslich in 8,4 Thln. Wasser bei 19°, in 357,5 Thln. Alkohol bei 20° (J.). $[\alpha]_D$: 36,36° (Pi., Sch.); 38,5° (Pe., Po.). Absorptionsspectrum: Dobbie, *Soc.* **83**, 453. — Pikrat. Nadeln. Schmelzp.: 161° (J.); 160—161° (Pe., Po.). — Salicylat. Schmelzp.: 99°. $[\alpha]_D$: + 30° (Pe., Po.).

Verbindungen von Isopilocarpin mit Metallsalzen: $C_{11}H_{16}O_2N_2.HgCl_2$. *B.* Bei Zusatz von $HgCl_2$ zur wässerigen Lösung der Base. Löslich in heissem Wasser. Schmelzp.: 164° (Pi., Sch.). — Verbindung mit $AuCl_3$ s. o.

Isopilocarpinsäure $C_{11}H_{18}O_3N_2$. *B.* Durch Einwirkung von Alkalien auf Isopilocarpin (Pe., Po., *C.* **1897** II, 132; *Bl.* [3] **17**, 566; Pi., Sch., *B.* **35**, 201). — Unlöslich in Chloroform. Dreht in alkalischer Lösung links. Geht in wässeriger Lösung beim Eindampfen allmählich, beim Verdunsten im Vacuum sehr langsam in Isopilocarpin über. — $(C_{11}H_{18}O_3N_2.HCl)_2PtCl_4$. Auf Zusatz von Platinchlorid zur schwach salzsauren Lösung der Säure und Eindampfen. Warzenförmige Krystalle. Schmelzp.: 180°. — Kaliumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton.

Isopilocarpinmethylhydroxyd $C_{11}H_{16}O_2N_2.CH_3(OH)$. — Platindoppelchlorid. $(C_{11}H_{16}O_2N_2.CH_3Cl)_2PtCl_4$. Orangefarbige Nadeln. Schmelzp.: 218° (Jowett, *Soc.* **77**, 853; vgl. Pinner, Schwarz, *B.* **35**, 2442). — Jodid $C_{11}H_{16}O_2N_2.CH_3J$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 114°. $[\alpha]_D$: + 30,4° (c = 2,734) (J., *Soc.* **77**, 485). Schmelzp.: 108°. $[\alpha]_D^{18}$: + 26°. Löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform und Aether. Nicht durch Alkali zersetzbar (Petit, Polonowski, *C.* **1897** I, 1214; *Bl.* [3] **17**, 563). Ueber die Zersetzung durch Silberoxyd s.: Pi., Sch., *B.* **35**, 2442. — Pikrat. Schmelzp.: 136° (J., *Soc.* **83**, 451).

Isopilocarpinjodäthylat. Verhält sich bei der Zersetzung durch Kali wie Pilocarpinjodäthylat (S. 684) (Pi., Sch., *B.* **35**, 2454).

Monobromisopilocarpin $C_{11}H_{15}O_2N_2Br$. *B.* Aus Isopilocarpin und Brom in essigsaurer Lösung (Jowett, *Soc.* **79**, 583). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 164°.

Dibromisopilocarpin $C_{11}H_{14}O_2N_2Br_2$. *B.* Aus seinem Perbromid (s. u.) durch conc. Ammoniak (J., *Soc.* **79**, 586). — Rechteckige Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 135° (corr.) (J.); 133° (Pinner, Schwarz, *B.* **35**, 205). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Aceton und heissem Alkohol. Optisch inactiv. Ist nur schwach basisch, reagirt nicht mit CH_3J und scheidet sich aus der Lösung in conc. Säuren beim Verdünnen unverändert ab. Bei der Reduction mit Zink und Eisessig oder mit Natrium in amylalkoholischer Lösung entsteht Isopilocarpin. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Pilopinsäure $C_7H_{10}O_4$ (S 687) und Pilopininsäure $C_8H_{11}O_4N$ (S. 686), Methylamin und wenig Ammoniak. Liefert beim Kochen mit Baryumhydrat Dibromisopilocarpinsäure (s. u.) (Pi., Sch., *B.* **35**, 2450). — Dibromisopilocarpinperbromid $C_{11}H_{14}O_2N_2Br_2.HBr_3$. *B.* Aus Isopilocarpin und Brom in Eisessiglösung (J., *Soc.* **79**, 585). Gelbbraune Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 165° (corr.) (J.); 164° (Pi., Sch.). Verliert an der Luft und in Lösung leicht Brom. Mit Natriumthiosulfat liefert es Dibromisopilocarpin.

Dibromisopilocarpinsäure $C_{11}H_{16}O_3N_2Br_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dibrompilocarpin (S. 684) oder Dibromisopilocarpin (s. o.) mit Baryumhydrat (Pi., Sch., *B.* **35**, 2458). — Schmelzp.: 120°. Zersetzt sich bei 122° unter Bildung von Dibromisopilocarpin. — $Ba(C_{11}H_{15}O_3N_2Br_2)_2$. Unlöslich in Wasser.

Oxydationsproducte des Pilocarpins und Isopilocarpins.

A. Stickstoffhaltige Oxydationsproducte. **Pilocarpoësäure** $C_{11}H_{16}O_5N_2 + H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von Pilocarpin mit Chromsäure (4 At. Sauerstoff) und Schwefelsäure auf dem Wasserbade (Pinner, Kohlhammer, *B.* **33**, 2363; Pi., Sch., *B.* **35**, 208). — Gummi. Schmilzt unterhalb 100°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Wird von kaltem Permanganat zu Pilomalsäure (S. 687) oxydirt (Pi., K., *B.* **34**, 728; Pi., Sch., *B.* **35**, 208); daneben entsteht Malonsäure bezw. Oxalsäure. — $Ba.C_{11}H_{14}O_5N_2 + 2H_2O$.

Verbindung $C_8H_{10}O_2N_2$. *B.* Bei der Oxydation von Pilocarpin mit Chromsäure und Schwefelsäure in untergeordneter Menge (Pinner, Schwarz, *B.* **35**, 2459). — Vierseitige Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 153°.

Monobromisopilocarpininsäure $C_{11}H_{15}O_4N_2Br$. *B.* Aus Isopilocarpin und Brom in wässeriger Lösung durch Erhitzen auf 130° im geschlossenen Rohre neben Dibromisopilocarpininsäure (s. u.) (Jowett, *Soc.* **79**, 593). — Wurde nur als amorphe Masse erhalten. Bei der Reduction entsteht Isopilocarpininolacton (s. u.).

Dibromisopilocarpininsäure $C_{11}H_{14}O_4N_2Br_2$ (zur Benennung vgl.: J., *Soc.* **83**, 442; zur Constitution vgl.: J., *Soc.* **83**, 461). *B.* Aus Isopilocarpin und Brom in wässeriger Lösung durch Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100° (J., *Soc.* **79**, 590; Pinner, Schwarz, *B.* **35**, 206). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 235° (corr.) (unter Zersetzung) (J.). Erweicht bei 215°; zersetzt sich bei 224° (Pi., Sch.). $[\alpha]_D^{16}$: + 24,4° in alkoholischer Lösung (c = 6,544). Ist einbasisch. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung entsteht Pilopinsäure (S. 687), bei der Reduction mit Zink und Eisessig Isopilocarpininolacton (s. u.) (J.). Spaltet beim Schütteln mit $BaCO_3$ sehr leicht Brom ab (Pi., Sch., *B.* **35**, 2452).

Isopilocarpininolacton $C_{11}H_{14}O_4N_2.H_2O$ (zur Constitution vgl.: J., *Soc.* **83**, 462). *B.* Durch Reduction von Monobrom- oder Dibrom-Isopilocarpininsäure (s. o.) mit Zink und Eisessig (J., *Soc.* **79**, 594). — Prismen. Schmelzp.: 83°. $[\alpha]_D^{16}$: — 51,9° in Alkohol (c = 4,0464). Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser und Aether. Nicht basisch. Reagirt mit Alkalien unter Bildung von Salzen der Oxyisopilocarpininsäure (s. u.). Oxydation mit $KMnO_4$ liefert NH_3, Methylamin und Pilopinsäure (S. 687) (J., *Soc.* **83**, 449).

Oxysäure aus Isopilocarpininolacton, Oxyisopilocarpininsäure $C_{11}H_{16}O_5N_2 = C_{11}H_{15}(OH)O_4N_2$. *B.* Ihre Salze entstehen aus Isopilocarpininolacton (s. o.) durch Einwirkung von conc. Alkalien (J., *Soc.* **79**, 596). — $Ba[C_{11}H_{14}(OH)O_4N_2]_2 + 4H_2O$. Mikrokrystallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_{11}H_{14}(OH)O_4N_2$.

Bromcarpinsäure $C_{10}H_{15}O_4N_2Br$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 5 g salzsaurem Pilocarpin, gelöst in 50 g Wasser, mit 20 g Brom auf 100° (Pinner, Kohlhammer, *B.* **33**, 1429; Pi., Schwarz, *B.* **35**, 205). — Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 209°. Schwer löslich in Wasser, Aether und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Eisessig. $[\alpha]_D$: — 90,5° (1,0085 g Substanz in 16,48 g Alkohol) (Pi., Sch.). Wird bei längerem Erhitzen mit Barytwasser auf 200° zersetzt unter Bildung einer Säure, deren Baryumsalz fast unlöslich ist, und einer flüchtigen, nach Buttersäure riechenden Substanz (Pi., K., *B.* **33**, 2359). — $Ba.C_{10}H_{13}O_4N_2Br + 5H_2O$. Mikrokrystallinischer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Pilopininsäure $C_8H_{11}O_4N$. *B.* Aus Dibromisopilocarpin (S. 685) durch Oxydation mit $KMnO_4$ (neben Pilopinsäure, S. 687) (Jowett, *Soc.* **79**, 589). — Platten (aus Aether durch Ligroïn). Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{16}$: — 13,6° in verdünntem Alkohol (c = 5,9). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Pilopinsäure, NH_3 und CO_2. — $Ba(C_8H_{10}O_4N)_2$. Mikrokrystallinisches Pulver. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{15}O_4N = C_8H_{10}NO_4(C_2H_5)$. Oel. Kp_{10}: 262° (J., *Soc.* **79**, 588). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Ist nicht basisch und liefert kein Platinsalz.

B. Stickstofffreie Oxydationsproducte. **Homopilopinsäure** („homopilopic acid") $C_8H_{12}O_4 = \begin{matrix} C_2H_5.CH - CH.CH_2.CO_2H \\ CO.O.CH_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht durch Oxydation von Isopilocarpin oder Pilocarpin mittels $KMnO_4$ neben anderen Producten. Wurde zunächst als Aethylester abgeschieden; aus dem Ester erhält man durch Verseifung mit NH_3 das Amid der entsprechenden Oxysäure (Homopilomalsäure, S. 687), daraus durch Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 100° die Homopilopinsäure selbst (Jowett, *Soc.* **79**, 1338; **83**, 442, 450). — Oel. Kp_{20}: 235—237°. $[\alpha]_D^{21}$: + 45,4° in Wasser (c = 3,524). $[\alpha]_D^{21}$: + 5,9° in alkalischer Lösung (c = 2,82). Bei Einwirkung von Barytwasser entsteht das Baryum-

salz der Homopilomalsäure. Schmelzen mit KOH liefert α-Aethyltricarballylsäure. — $Ba(C_8H_{11}O_4)_2$. Hygroskopisches Pulver.

Aethylester. Flüssig. Kp_{10}: 210° (J., *Soc.* **79**, 1334).

Homopilomalsäure (der Homopilopinsäure entsprechende Oxysäure) $C_8H_{14}O_5 = C_2H_5.CH(CO_2H).CH(CH_2.OH).CH_2.CO_2H$?. Zur Bezeichnung vgl.: PINNER, SCHWARZ, *B.* **35**, 198; J., *Soc.* **83**, 442. *B.* Durch Oxydation von Pilocarpin mit $KMnO_4$ oder H_2O_2 (P., KOHLHAMMER, *B.* **33**, 2357; vgl. auch *B.* **34**, 730). — Nur in ihren Salzen beständig. Die Salze werden von $AgNO_3$ und $HgCl_2$ langsam oxydirt (P., K.). — Kaliumsalz. Schwer löslich in absolutem Alkohol. Zerfliesslich (P., K.). — Baryumsalz $Ba.C_8H_{12}O_5.H_2O$ entsteht bei Einwirkung von Barytwasser auf Homopilopinsäure (S. 686). Mikrokrystallinisches Pulver (J., *Soc.* **79**, 1339). — Silbersalz $Ag_2.C_8H_{12}O_5$. Weisser Niederschlag. Sehr empfindlich gegen Licht und Wärme (P., K.).

Aethylester. Kp_{26}: 181—183°. Kp_{755}: 293° (P., K., *B.* **33**, 2361).

Isoamylester. *B.* Durch Kochen von Baryumpiluvinat mit Isoamylbromid (P., K., *B.* **34**, 732). — Gelbes Oel. Kp_{25}: 192°. Leicht zersetzlich.

Diamid $C_8H_{16}O_3N_2 = C_8H_{12}O_3(NH_2)_2$. *B.* Aus Homopilopinsäureester (s. o.) durch Behandlung mit Ammoniak (J., *Soc.* **79**, 1338; vgl. P., SCH., *B.* **35**, 198). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 208° (J.); 206° (P., SCH.). Ziemlich löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser und Alkohol. Rechtsdrehend. $[\alpha]_D^{18}$: + 20,8° (in verdünntem Alkohol) (P., SCH.); 21,4° (J., *Soc.* **83**, 451).

Pilomalsäure $C_7H_{12}O_5$ (zur Bezeichnung vgl. PINNER, SCHWARZ, *B.* **35**, 200). *B.* Neben geringen Mengen von malonsaurem bezw. bernsteinsaurem + oxalsaurem Kalium, durch Oxydation von pilocarpoësaurem Baryum (S. 686) mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung (P., KOHLHAMMER, *B.* **34**, 734). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 145° (unter Aufschäumen). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Benzol. Verliert beim Erhitzen 1 Mol. H_2O unter Bildung eines nicht einheitlichen, von Pilopinsäure (s. u.) verschiedenen Rückstandes (P., SCH., *B.* **35**, 2451). $[\alpha]_D$: — 11,7° (1,107 g in 12 ccm H_2O) (P., SCH., *B.* **35**, 200). Die Salze werden durch $AgNO_3$ oder $HgCl_2$ langsam oxydirt. — $Ba.C_7H_{10}O_5 + H_2O$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Bleisalz. Körnig-krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser.

Pilopinsäure („pilopic acid") $C_7H_{10}O_4$. *B.* Bei der Oxydation von Dibromisopilocarpin (S. 685) mit $KMnO_4$ (JOWETT, *Soc.* **79**, 587) oder von Pilopininsäure $C_8H_{11}O_4N$ (S. 686) mit $KMnO_4$ (J., *Soc.* **79**, 590). Aus Dibromisopilocarpininsäure (S. 686) durch Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung (J., *Soc.* **79**, 592). Bei der Oxydation des Isopilocarpins mittels $KMnO_4$ (neben anderen Producten); wird aus dem entstehenden Säuregemisch durch Esterificiren, Fractioniren des Ester und darauffolgende Verseifung gewonnen (J., *Soc.* **77**, 856; **79**, 1335). — Platten. Schmelzp.: 104° (aus Wasser). Kp_{10}: 210—220° (J., *Soc.* **77**, 856). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. $[\alpha]_D^{15}$: + 36,1° in Wasser (c = 3,324). $[\alpha]_D^{17}$: + 3,2° in alkalischer Lösung (c = 9,5). Neutralisirt in der Kälte 1, in der Wärme 2 Aeq. Alkali. Geht beim Kochen mit Barytwasser in die entsprechende Oxysäure (S. 688) über. Durch Schmelzen mit KOH entsteht bei hoher Temperatur nur n-Butansäure (Spl. Bd. I, S. 151), bei niedriger Temperatur bleibt ein Theil der Säure unverändert, daneben bildet sich in kleiner Menge eine isomere ungesättigte Säure $C_7H_{10}O_4$ (S. 688). — $Ba(C_7H_9O_4)_2$. Mikrokrystallinisch. — Strychninsalz (vgl. S. 691) $C_{21}H_{22}O_2N_2(C_7H_{10}O_4)_2$. Durch Kochen der Säure mit Strychnin. Krystalle. Schmelzp.: 120°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung ist sauer gegen Lackmus.

Methylester $C_8H_{12}O_4 = C_7H_9O_4.CH_3$. (Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt.) *B.* Aus der Säure und Methylalkohol durch H_2SO_4 (J., *Soc.* **79**, 1335). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{10}: 155—160°. Kp_{757}: 275°.

Aethylester $C_9H_{14}O_4 = C_7H_9O_4.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 299°. D_{15}^{15}: 1,1053. $[\alpha]_D^{15}$: + 39,8°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Liefert durch folgeweise Behandlung mit Phosphorpentabromid und Alkohol den Ester $C_{11}H_{19}O_4Br$ (s. u.) (J., *Soc.* **77**, 856).

Verbindung (Ester) $C_{11}H_{19}O_4Br$. *B.* Das Reactionsproduct aus Pilopinsäureäthylester (s. o.) und Phosphorpentabromid trägt man in Alkohol ein (J., *Soc.* **77**, 857). — Nicht ganz rein erhalten. Kp: 165—170°. Liefert mit Diäthylanilin den ungesättigten Ester $C_{11}H_{18}O_4$ (s. u.).

Verbindung (ungesättigter Ester) $C_{11}H_{18}O_4$. *B.* Aus dem Ester $C_{11}H_{19}O_4Br$ (s. o.) beim Kochen mit Diäthylanilin (J., *Soc.* **77**, 858). — Oel. Kp_{10}: 155°. Liefert bei der Verseifung die zugehörige Säure, und diese bei der Oxydation Isobuttersäure(?) in kleiner Menge (vgl. J., *Soc.* **79**, 1341).

Pilopinsäureanilid $C_{13}H_{15}O_3N = C_7H_9O_3.NH.C_6H_5$. *B.* Aus der Säure (S. 687) und Anilin durch Erhitzen (J., *Soc.* **79**, 1336). — Platten aus Aether. Schmelzp.: 110° (corr.).

Oxysäure aus Pilopinsäure $C_7H_{12}O_5$. — Baryumsalz $Ba.C_7H_{10}O_5.H_2O$. Aus Pilopinsäure (S. 687) beim Kochen mit Barytwasser. Mikrokrystallinisches Pulver. $[\alpha]_D^{15}$: + 6,1° in Wasser (c = 3,512). Leicht löslich in Wasser. — Silbersalz $Ag_2.C_7H_{10}O_5$. Aus dem Baryumsalz durch $AgNO_3$. Gelatinöse Fällung (J., *Soc.* **79**, 1337).

Diamid $C_7H_{14}O_3N_2 = C_7H_{10}O_3(NH_2)_2$. *B.* Aus Pilopinsäureäthylester (S. 687) durch Einwirkung von conc. wässerigem Ammoniak (J., *Soc.* **79**, 1337). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 160° (corr.). Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform.

Ungesättigte Säure $C_7H_{10}O_4$. *B.* Durch Schmelzen von Pilopinsäure (S. 687) mit KOH bei niedriger Temperatur (J., *Soc.* **79**, 1342). — Tafeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 190° (corr.). Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser. Entfärbt $KMnO_4$-Lösung. — $Ag_2.C_7H_8O_4$. Körnige Fällung.

2) ***Pilocarpidin** $C_{10}H_{14}O_2N_2$ (*S. 925, Z. 15 v. o.*). *V.* Findet sich nicht in denjenigen Jaborandiblättern, welche hauptsächlich von Pilocarpus microphylus stammen (Jowett, *Soc.* **77**, 491). — $[\alpha]_D$: + 81,3° (c = 1,5374); bei Gegenwart von Alkali + 35,2° (c = 1,419) (J., *Soc.* **77**, 490). Salzsaures Pilocarpidin wird bei 200° in eine andere Verbindung von geringerem Drehungsvermögen, deren Platinsalz bei 184—185° schmilzt und wasserfrei ist (mit gleichem Platingehalt wie das Platinsalz des Ausgangsmaterials), umgewandelt (Merck, *Ar.* **236**, 141). Enthält keine an Stickstoff gebundene CH_3-Gruppe (Herzig, Meyer, *M.* **19**, 56). — *$(C_{10}H_{14}O_2N_2)_2H_2PtCl_6.4H_2O$. Nadeln. Schmilzt lufttrocken bei 88° bis 89°, wasserfrei bei 187° (J.). — *Chloroaurat. Leicht löslich in Wasser. Schmelzpunkt: 124—125° (J.). — *$C_{10}H_{14}O_2N_2.HNO_3$. Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 137°. $[\alpha]_D$: + 73,2° (c = 7,104). Löslich bei 15° in 2 Thln. Wasser oder in 82,56 Thln. Alkohol (J.).

S. 925, Z. 19 v. o. statt: „Privatmitth." lies: „Bericht über das Jahr ***1896****, 11—17".*

4) ***Jaborin** (*S. 925*) *ist ein Gemisch von* (*wenig*) **Pilocarpin** (S. 683), **Isopilocarpin** (S. 684) *und* **Pilocarpidin** (s. o.) (Jowett, *Soc.* **77**, 492) *und daher zu streichen.*

Die im Hptw. Bd. III, S. 925, Z. 2 v. u. bis S. 926, Z. 16 v. o. enthaltenen Artikel über „**Pilocarpidin**" *und* „**Methylpilocarpidin**" *sind zu streichen; vgl. über das durch Erhitzen von salzsaurem Pilocarpin entstehende Alkaloïd Spl. Bd. III, S. 684 unter* **Isopilocarpin.**

5) **Pseudopilocarpin.** Findet sich neben Pseudojaborin (s. u.) in Aracati jaborandi, Pilocarpus spicatus (Petit, Polonowski, *C.* **1897** I, 1126; *Bl.* [3] **17**, 554). — *Darst.* s. Pseudojaborin. — Geht bei Gegenwart von Alkali nicht in Chloroform über. In seinen Eigenschaften ähnlich dem Pilocarpin (S. 683), ist aber optisch inactiv. — Sein Nitrat schmilzt bei 142°, das Chlorhydrat bei 198—199°.

6) **Pseudojaborin.** *V.* Im Aracati jaborandi, Pilocarpus spicatus. Wird von dem gleichzeitig darin vorkommenden Pseudopilocarpin (s. o.) durch Ueberführen in die Nitrate und Behandeln der stark mit NaOH versetzten Lösung mit Chloroform, in das es übergeht, getrennt (Petit, Polonowski, *C.* **1897** I, 1126; *Bl.* [3] **17**, 554). — Syrup. Optisch inactiv. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. — Chlorhydrat. Schmelzpunkt: 222°. — Nitrat. Schmilzt bei 158°. Löslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol.

74a. Pilocereïn $C_{30}H_{44}O_4N_2$. *V.* Im Pilocereus Sargentianus Orcutt zu rund 7% (Heyl, *Ar.* **239**, 455). — Weisses, amorphes Pulver. Schmilzt bei 82—86°, unscharf. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther und conc. Chloralhydratlösung. Conc. Schwefelsäure löst farblos, conc. Salpetersäure unter Bräunung (Zersetzung). Die üblichen Alkaloïdreagentien, mit Ausnahme von Tannin, rufen in der wässerigen Lösung des Chlorhydrats amorphe Niederschläge hervor. Enthält Alkoxylgruppen. Pharmakologische Untersuchung: Heffter, *Ar.* **239**, 459. Die Salze konnten bisher nicht krystallinisch erhalten werden. — $(C_{30}H_{44}O_4N_2.2HCl)PtCl_4$. — $(C_{30}H_{44}O_4N_2.2HCl)2AuCl_3$.

75. *Piperin $C_{17}H_{19}O_3N$ (*S. 926*). Geht bei 1-stdg. Erhitzen auf 180° in eine beständige, colloïdale Form von sehr hohem Refractions- und Dispersions-Vermögen über (Madan, *Soc.* **79**, 922).

78. *Protamine (*S. 926—927*). Werden schon aus neutraler Lösung durch Ferrocyankalium und Phosphorwolframsäure gefällt (KOSSEL, *C.* **1898** I, 1061). Geben die Biuretreaction (vgl. Hptw. Bd. I, S. 1307) (K.).

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen zunächst „Protone", welche in ihren Eigenschaften den Protaminen noch nahe stehen, dann die „Hexonbasen": Histidin (s. u.), Arginin (S. 603) und Lysin (S. 665) (K., *H.* **25**, 176). Pepsin (Hptw. Bd. IV, S. 1642) übt keine Wirkung aus; Trypsin (Hptw. Bd. IV, S. 1643) dagegen spaltet in „Hexonbasen". In einem Falle wurde nach der Digestion mit Trypsin eine Verbindung $C_{18}H_{35}O_5N_7$ als Silbersalz $C_{18}H_{35}O_5N_7 \cdot 4HNO_3 + 2AgNO_3$ (weisse Nadeln) abgeschieden (K., *H.* **25**, 190).

Physiologische Wirkung: THOMPSON, *H.* **29**, 1.

a) ****Salmin*** (*S. 926—927*). Zusammensetzung: $C_{30}H_{57}O_6N_{17}$ (KOSSEL, *H.* **25**, 171). Ist wahrscheinlich identisch mit Clupeïn (s. u.). — Giebt bei der Zersetzung mit Schwefelsäure 87,8 % des Gesammtstickstoffes in Form von Arginin (S. 603) (Ko., KUTSCHER, *H.* **31**, 165). — $C_{30}H_{57}O_6N_{17} \cdot 4HCl + 2PtCl_4$. — $C_{30}H_{57}O_6N_{17} \cdot 2H_2SO_4 + H_2O$.

Clupeïn $C_{30}H_{57}O_6N_{17}$. Protamin aus Heringssperma. Wahrscheinlich identisch mit Salmin (s. o.) (vgl. KOSSEL, *H.* **25**, 172). Reagirt stark alkalisch. Giebt eine blauviolette Biuretreaction (vgl. Hptw. Bd. I, S. 1307), aber nicht die MILLON'sche und ADAMKIEWICZ'sche Reaction (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1587). Ist in wässeriger Lösung stark linksdrehend. Es wird aus neutraler Lösung gefällt durch phosphorwolframsaures, pikrinsaures, ferrocyanwasserstoffsaures Alkali, durch Jodjodkalium, Bromwasser, Sublimat (Ko., *H.* **25**, 168). Liefert bei der Spaltung mit Salzsäure nicht Lysin (S. 665) und Histidin (s. u.), aber Arginin (S. 603) und Aminovaleriansäure (Ko., *H.* **26**, 588). Giebt bei der Zersetzung mit Schwefelsäure 83,5 % des Gesammtstickstoffes in Form von Arginin (Ko., KUTSCHER, *H.* **31**, 165). — $C_{30}H_{57}O_6N_{17} \cdot 2H_2SO_4$. Wird aus der schwefelsauren Lösung durch Alkohol als weisser Niederschlag gefällt. Leicht löslich in warmem Wasser, löslich in ca. 80 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (Ko., *H.* **25**, 166). $[\alpha]_D$: — 85,49° in gesättigter, wässeriger Lösung von Zimmertemperatur (KURAJEW, *H.* **26**, 528). — $C_{30}H_{55}O_5N_{17} \cdot 2H_2CrO_4$ (K., *H.* **26**, 527).

b) ****Sturin*** $C_{36}H_{69}O_7N_{19}$ (*S. 927*). Leichter löslich als Salmin (s. o.) (KOSSEL, *H.* **25**, 173). Giebt bei der Zersetzung mit Schwefelsäure 11,8 % des Gesammtstickstoffes in Form von Histidin (s. u.), 63,5 % in Form von Arginin (S. 603), 8,4 % in Form von Lysin (S. 665) (Ko., KUTSCHER, *H.* **31**, 165). — $4C_{36}H_{69}O_7N_{19} + 11H_2SO_4$. Wird aus der wässerigen Lösung durch eine geringe Menge Aether sofort als ölige Masse gefällt (Ko., *H.* **25**, 173).

*Histidin $C_6H_9O_2N_3$ (*S. 927*). *V.* In den Keimpflanzen von Lupinus luteus, Lupinus albus, Vicia sativa, Pisum sativum (E. SCHULZE, *H.* **28**, 465; **30**, 241). In den Cotyledonen der einwöchentlichen Keimpflanzen von Lupinus albus (WASSILIEW, *L. V. St.* **55**, 45). — *B.* Bei der Selbstgährung der Hefe (KUTSCHER, *H.* **32**, 70). Bei der Spaltung der Proteïnsubstanzen des Coniferensamens durch Salzsäure (SCH., WINTERSTEIN, *H.* **28**, 459). Aus manchen Eiweisskörpern durch Kochen mit 33%iger Schwefelsäure (KOSSEL, KU., *H.* **31**, 165). Durch Einwirkung von Trypsin (Hptw. Bd. IV, S. 1643) auf Protamine (Ko., *H.* **25**, 190). In kleiner Menge bei der Trypsinverdauung des Fibrins (Hptw. Bd. IV, S. 1601) (KU., *H.* **25**, 199). — Ist als freie Base linksdrehend, als Chlorhydrat rechtsdrehend (Ko., *H.* **28**, 382). Kohlensaures Histidin wird bei Abwesenheit von neutralen Alkalisalzen selbst in sehr verdünnten Lösungen durch $HgCl_2$ gefällt [Trennung von Arginin (S. 603) und Lysin (S. 665)] (Ko., *H.* **25**, 176). — Quantitative Bestimmung: Ko., KU. — $C_6H_9O_2N_3 \cdot 2HCl$ Rhombisch-holoëdrische Krystalle (SCHWANTKE, *H.* **28**, 386; **29**, 492). Schmelzp.: 231—233° (unter Zersetzung) (KU., *H.* **28**, 383). — $C_6H_9O_2N_3 \cdot 2HNO_3$ (Ko.).

c) ***Accipenserin.*** Protamin aus den Spermatozoen des Accipenser stellatus (KURAJEW, *H.* **32**, 197). — $C_{35}H_{72}O_9N_{18} \cdot 4H_2SO_4$. Sehr leicht löslich in Wasser.

d) ***Cyclopterin.*** Protamin aus dem Sperma des „Seehasen" (Cyclopterus lumpus) (MORKOWIN, *H.* **28**, 313). — Giebt im Gegensatz zu anderen Protaminen intensive MILLON'sche Reaction (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1587). Das Sulfat scheidet sich aus der wässerigen Lösung beim Erkalten und auf Zusatz von Aether als Oel aus. Giebt bei der Spaltung durch Schwefelsäure 67,7 % des Gesammtstickstoffes in Form von Arginin (S. 603), daneben Tyrosin (Spl. Bd. II, S. 928) (Ko., KU., *H.* **31**, 165).

e) ***Scombrin*** $C_{30}H_{60}O_6N_{16}$. (Protamin aus den Spermatozoen der Makrele) (KURAJEW. *H.* **26**, 525). — $C_{30}H_{60}O_6N_{16} \cdot 2H_2SO_4$. Weisses Pulver. Leicht löslich in heissem Wasser. $[\alpha]_D$: — 71,81° in gesättigter, wässeriger Lösung von Zimmertemperatur. — $C_{30}H_{58}O_5N_{16} \cdot 2H_2CrO_4$ (K., *H.* **26**, 529).

81. *Alkaloïde in den **Remijia**-Rinden (*S. 927—931*).

1) *Cinchonamin $C_{19}H_{24}ON_2$ (*S. 928—929*). Zeigt starke Triboluminescenz (Tschugaew, *B.* **34**, 1824). — Chlorcadmiumdoppelsalz $CdCl_2(C_{19}H_{24}ON_2.HCl)_2$. Rechteckige Platten. Unlöslich in salzsäurehaltigem Wasser. 100 ccm reines H_2O von 22° lösen 0,76 g (Boutroux, Genvresse, *C. r.* **125**, 467). — Zinkchloriddoppelsalz $ZnCl_2(C_{19}H_{24}ON_2.HCl)_2$. Rhombische Prismen. 100 ccm H_2O lösen bei 22° 1,1 g, in Gegenwart von HCl ist das Salz vollkommen unlöslich in Wasser (B., G.). — Kupferchloriddoppelsalz $CuCl_2(C_{19}H_{24}ON_2.HCl)_2$. Rothe Krystalle, welche durch heisses Wasser zersetzt werden (B., G.).

81a. Retamin $C_{15}H_{26}ON_2$. *V.* In den Zweigen und der Rinde von Retama sphaerocarpa (Battandier, Malosse, *C. r.* **125**, 360). — Nadeln aus Petroleumäther; prismatische Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 162°. $[\alpha]_D$: + 43° 15′ in alkoholischer Lösung (D^{21}: 0,799). Leicht löslich in Wasser und Aether. 100 g der bei 17° gesättigten, alkoholischen Lösung enthalten 2,462 g Retamin. Schmeckt bitter. Wirkt reducirend, färbt Phenolphtaleïn, zersetzt Ammoniaksalze in der Wärme. Bildet mit 2 Mol. einer einbasischen Säure neutrale Salze, mit 1 Mol. basische Salze (B., M., *C. r.* **125**, 450). — $C_{15}H_{26}ON_2.HBr$ und $C_{15}H_{26}ON_2.2HBr$. — $C_{15}H_{26}ON_2.2HJ$. Prächtige Krystalle. — $C_{15}H_{26}ON_2.H_2SO_4.5H_2O$. Krystallisirt aus Wasser. — $C_{15}H_{26}ON_2.H_2SO_4.2H_2O$. Wird bei Zusatz von H_2SO_4 zu einer conc. alkoholischen Lösung des Retamins erhalten.

83. ***Ricinin** (*S. 931*). Zusammensetzung: $C_{16}H_{16}O_4N_4$ oder $C_{16}H_{18}O_4N_4$ (Evans, *Am. Soc.* **22**, 40). — *V.* In (etiolirten) Keimpflanzen von Ricinus communis zu etwa $3^1/_2$ % (E. Schulze, *B.* **30**, 2197; vgl. E., *Am. Soc.* **22**, 40). — *Darst.* Man zieht die getrockneten Keimpflanzen mit 95%igem Alkohol aus, behandelt die wässerige Lösung des nach dem Abdampfen des Alkohols hinterbleibenden Rückstandes mit Gerbsäure und Bleiessig, fällt das Pb mit H_2S und dampft ein (Sch., *B.* **30**, 2197). — Prismen (aus Alkohol oder Wasser). Schmelzp.: 193°. Ziemlich leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser. Wird beim Kochen mit conc. Salzsäure nicht verändert. Erwärmt man kurze Zeit mit conc. Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und dampft ein, so hinterbleibt ein gelber Rückstand, der sich mit NH_3 rothviolett färbt und unter Hinterlassung einer farblosen Substanz in Wasser mit Purpurfarbe löslich ist. Entwickelt beim Erwärmen mit $K_2Cr_2O_7$ + verdünnter Schwefelsäure HCN. Wird von Silbersalzen nicht gefällt, von Phosphorwolframsäure nur auf Zusatz von Salzsäure. Mit Quecksilberchlorid entsteht bei langem Stehen eine krystallinische Verbindung. Giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine Säure vom Schmelzp.: 279—280° (E.).

Dibromricinin $C_{16}H_{14}O_4N_4Br_2$ oder $C_{16}H_{16}O_4N_4Br_2$. *B.* Aus Ricinin und Brom in wässeriger oder Chloroformlösung (E., *Am. Soc.* **22**, 42). — Nadeln. Schmelzp.: 230°.

84. ***Samandarin** (*S. 931*). Zusammensetzung: $(C_{26}H_{40}ON_2)_x$. — $(C_{26}H_{40}ON_2)_2PtCl_4$. Amorph (Faust, *A. Pth.* **43**, 86). — $(C_{26}H_{40}ON_2)_2 + H_2SO_4$. Nadeln. $[\alpha]_D$: —53,69° (1,09 g Substanz in 21 g Wasser). Giebt beim Kochen mit Salzsäure eine tiefblaue Färbung (F., *A. Pth.* **43**, 84).

Samandaridin $C_{20}H_{31}ON$. *V.* Neben Samandarin (s. o.) im Organismus des Feuersalamanders (Faust, *A. Pth.* **43**, 89). — $C_{20}H_{31}ON.HCl.AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag (F., *A. Pth.* **43**, 90). — $(C_{20}H_{31}ON)_2H_2SO_4$. Rhombische Plättchen. Sehr wenig löslich in Wasser. Optisch inactiv. Giebt beim Kochen mit Salzsäure blaue Färbung, bei der Destillation mit Zinkstaub Isochinolin (Hptw. Bd. IV, S. 299).

87. ***Sinapin** (*S. 931*) $C_{16}H_{25}O_6N = C_{11}H_{11}O_4.O.CH_2.CH_2.N(CH_3)_3.OH$. *V.* Kommt im schwarzen, *nicht im weissen* Senfsamen vor (Gadamer, *Ar.* **235**, 92). — *Darst.* Man kocht schwarzen Senfsamen mit 85%igem Alkohol aus, dampft die alkoholischen Extracte, welche das Sinapin als saures Sulfat enthalten, zum Syrup ein, schüttelt mit Benzin zur Entfettung aus, verdünnt mit Wasser, filtrirt und dampft wiederum zum dünnen Syrup ein. Auf Zusatz von Rhodankalium im Ueberschuss scheidet sich nun innerhalb einiger Wochen das Sinapinrhodanid ab, das durch Krystallisation aus kochendem Wasser und Alkohol gereinigt wird. Löst man dasselbe in Alkohol und fügt überschüssige, conc. Schwefelsäure zu, so krystallisirt beim Erkalten das saure Sulfat aus (G.). — Sinapinchlorid $C_{16}H_{24}O_5NCl$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Lässt sich nicht krystallisiren. — Sinapinbromid $C_{16}H_{24}O_5NBr + 3H_2O$. Schmelzp.: 90—92° (wasserfrei: 107—115°). Farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Sinapinjodid $C_{16}H_{24}O_5NJ + 3H_2O$. Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes: 178—179°. Schwer löslich in kaltem

Wasser. — Sinapinnitrat $C_{16}H_{24}O_5N.NO_3 + 2H_2O$. Gelbliche Nadeln aus Alkohol. — *Saures Sinapinsulfat $C_{16}H_{24}O_5N.HSO_4 + 2H_2O$. Schmilzt bei 126,5—127,5°, wasserfrei bei 186—188°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. — Neutrales Sinapinsulfat $(C_{16}H_{24}O_5N)_2SO_4 + 5H_2O$. Blättchen (aus siedendem starken Alkohol). Schmelzpunkt des über H_2SO_4 getrockneten Salzes: 193°. Ziemlich unbeständig. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — *Sinapinrhodanid $C_{16}H_{24}O_5N.SCN + H_2O$. Schwach gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 178° (wasserfrei: 179°). Wird bei 100° leicht wasserfrei. — *Vgl. auch* Sinalbin S. 451.

88. *Sparteïn $C_{15}H_{26}N_2$ (*S. 932—934*). Enthält nach Herzig und Meyer (*M.* **16**, 601) kein Methyl an Stickstoff gebunden.

*Jodmethylat $C_{15}H_{26}N_2.CH_3J$ (*S. 932*). Schmelzp.: 222—225° (H., M., *M.* **16**, 603). *S. 932, Z. 22 v. u. statt: „175“ lies: „75“.*

*Base $C_{14}H_{24}N_2$ (*S. 934, Z. 8 v. o.*). Ist nach Herzig und Meyer (*M.* **16**, 605) nur unreines Sparteïn.

91. *Alkaloïde der **Strychnos**-Arten (*S. 934—948*). Die Strychnosalkaloïde sind in den Brechnüssen und in den Ignatiusbohnen an Kaffeegerbsäure (Spl. Bd. II, S. 1216) gebunden (Sander, *Ar.* **235**, 133). Sie finden sich zu 2,73—3,13 % in Nux vomica cum epiderm., zu 3,11—3,22 % in Fabae St. Ignatii (Sandor, *C.* **1897** I, 476).

1) ***Strychnin** $C_{21}H_{22}O_2N_2 = \overset{CO}{\underset{N}{\vdots}} \!\!\geqslant C_{20}H_{22}ON$ (*S. 934—944*). *V.* Zu 43,9—45,6 % in den Alkaloïden des Nux vomica, zu 60,7—62,8 % in den Alkaloïden der Ignatiusbohnen (Sandor, *C.* **1897** I, 476). — 100 Thle. Tetrachlorkohlenstoff lösen bei 17° 0,645 Thle. Strychnin (Schindelmeiser, *Ch. Z.* **25**, 129). Durch elektrolytische Reduction entstehen Tetrahydrostrychnin und Strychnidin (S. 694) (Tafel, Naumann, *B.* **34**, 3291). Durch Kochen mit 5%iger Salpetersäure entsteht Dinitrostrychninhydrat (S. 693); durch langes Kochen mit 20%iger Salpetersäure entsteht neben Pikrinsäure, Oxalsäure und anderen Producten die Dinitrostrycholcarbonsäure (S. 695) (T., *A.* **301**, 285). Einwirkung von Chlor: Minunni, Ortoleva, *G.* **30** I, 39. Zur Einwirkung von Brom vgl. auch: Kippenberger, *Fr.* **39**, 609. Verhalten bei der Leichenfäulniss: Autenrieth, *C.* **1902** I, 376. Physiologische Wirkung: Verworn, *C.* **1900** II, 488.

*Bestimmung von Strychnin und Brucin (*S. 936*): Gordin, Prescott, *Am.* **21**, 235)

*Salze (*S. 936—937*): $2St.HCl.TlCl_3$. Blättchen (aus verdünnter Salzsäure + Alkohol). Schwärzt sich bei ca. 240°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether (Renz, *B.* **35**, 2771). — $St.HJ.J_6$. Man fügt Strychninsalzlösung zu einem Ueberschuss von Jodjodkaliumlösung (G., P., *Am. Soc.* **20**, 715). Dunkelbraunes Pulver. Sehr wenig löslich in Chloroform, Aether und Benzol, löslich in viel Alkohol. — $St_3(HJ)_3Bi_2J_9$. Aus Strychninsalzlösung und Jodwismuthjodkaliumlösung (P., *Am. Soc.* **20**, 98). Hexagonale Krystalle aus Alkohol. Unlöslich in Eisessig, Aether, Chloroform und Benzol. — Stickstoffwasserstoffsaures Strychnin $C_{21}H_{22}O_2N_2.N_3H + H_2O$. Durch ganz gelindes Erwärmen von Strychnin mit der Säure und Stehenlassen über Schwefelsäure bei schwach sauer erhaltener Reaction (Pommerehne, *Ar.* **236**, 481). Nadeln. Löslich in Wasser. Giebt die nur lose gebundene Säure bei gewöhnlicher Temperatur theilweise, bei 110° vollständig wieder ab. — Strychninsilicowolframat $12WoO_3.SiO_2.2H_2O.4C_{21}H_{22}O_2N_2 + 8H_2O$. Aus siedender Lösung fällt das Salz mit $7H_2O$. Hält bei 120° noch 1 Mol. H_2O zurück (Bertrand, *C. r.* **128**, 743; *Bl.* [3] **21**, 416). — d-Erythronsaures Strychnin $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CO_2H.C_{21}H_{22}O_2N_2 + H_2O$. Nadeln aus Wasser. Hält das Krystallwasser bei 130° noch zurück (Morrell, Crofts, *Soc.* **81**, 673). — *d-Tartrat, d-weinsaures Salz $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2C_4H_6O_6 + 7H_2O$. Monokline Tafeln (Täuber, *Z. Kr.* **33**, 84). Schmelzp.: 228°. 100 Thle. Wasser lösen bei 40° 3,11 Thle., bei 20° 2,03 Thle. D^{20}: 1,5429 (Ladenburg, Doctor, *B.* **31**, 1969). $[\alpha]_D$: — 20,60725 + 0,9367 p (p: Procentgehalt der Lösung an wasserfreiem Salz) (L., D., *B.* **32**, 50). — l-weinsaures Salz (vgl. Spl. Bd. I, S. 399) $St_2.C_4H_6O_6 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Schmelzp.: 242°. 100 Thle. Wasser lösen bei 40° 2,05 Thle., bei 20° 1,7 Thle. D^{20}: 1,608 (L., D.). $[\alpha]_D$: — 31,36342 + 1,3564 p. — Traubensaures Salz (vgl. Spl. Bd. I, S. 399) $St_2.C_4H_6O_6 + 6\frac{1}{2}H_2O$. Monoklin (T., *Z. Kr.* **33**, 82). Nadeln. Schmelzp.: 222°. 100 Thle. Wasser lösen bei 40° 3,69 Thle., bei 20° 2,45 Thle. D^{20}: 1,4696 (L., D.). $[\alpha]_D$: — 31,87924 + 3,7487 p. Zerfällt bei 29,5° in d- und l-weinsaures Salz. — Saures Strychninsalz der d-Cineolsäure $C_{31}H_{36}O_6N_2$. *B.* Krystallisirt beim Einengen wässeriger Lösungen von rac. Cineolsäure (Spl. Bd. I, S. 381) und Strychnin zuerst aus. Prismen. Schmelzp.: 195—197° (Rupe, Ronus, *B.* **33**,

3541). — Benzolthiosulfonat (vgl. Hptw. Bd. II, S. 161) $St.C_6H_6O_2S_2$. Blättchen aus Wasser (Tröger, Linde, *Ar.* **239**, 129). — Benzol-m-dithiosulfonat $C_6H_4(SO_2.SH, C_{21}H_{22}O_2N_2)_2$. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 252° (unter Zersetzung) (T., Meine, *B.* **35**, 2166). — p-Toluolthiosulfonat (vgl. Spl. Bd. II, S. 84) $St..C_7H_8O_2S_2$. Blättchen (T., L., *Ar.* **238**, 8). — α-Naphtalinthiosulfonat (vgl. Spl. Bd. II, S. 106) $St.C_{10}H_8O_2S_2$. Nadeln aus Wasser (T., L., *Ar.* **239**, 129). — β-Naphtalinthiosulfonat $St.C_{10}H_8O_2S_2$. Nadeln (aus wässerigem Alkohol) (T., L., *Ar.* **239**, 129). — Strychninsalz des 3,5-Dinitrosalicylnitrils (vgl. Spl. Bd. II, S. 896) $C_7H_3O_5N_3.C_{21}H_{22}O_2N_2$ (Blanksma, *R.* **20**, 418). — Salze der Mandelsäuren *s. Spl. Bd. II, S. 925.* — Pilopinsaures Strychnin *s. S. 687.*

Verbindung von Strychninchlorhydrat mit Chloroform $C_{21}H_{22}O_2N_2.HCl.CHCl_3$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen der Componenten auf 150° (im Rohre) (Trowbridge, *Ar.* **237**, 624). — Fast farblose Krystalle, welche ihr Chloroform beim Liegen an der Luft fast vollständig wieder abgeben.

Verbindungen von Strychnin mit Jodoform. — $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2CHJ_3$. *B.* Durch Kochen der Verbindung $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_3CHJ_3$ (s. u.) mit Alkohol (Trow., *Ar.* **237**, 623). Rothbraune Krystalle. — *$(C_{21}H_{22}O_2N_2)_3CHJ_3$ (*S. 937, Z. 18 v. u.*). *B.* Fällt nach 24-sdg. Stehen der in Chloroformlösung zusammengebrachten Componenten auf Zusatz von Aether in rothbraunen Krystallen aus (Trow., *Ar.* **237**, 622).

Strychninjodomethylhydroxyd $C_{22}H_{25}O_3N_2J = C_{21}H_{22}O_2N_2.CH_2J(OH)$. *B.* s. u. das Jodid. — Chlorid $C_{22}H_{24}O_2N_2ClJ$. *B.* Durch Digeriren der wässerigen Lösung des Jodids (s. u.) mit AgCl (Trowbridge, *Ar.* **237**, 619). Weisse, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. — $2C_{22}H_{24}O_2N_2ClJ + 3HgCl_2$. — $C_{22}H_{24}O_2N_2ClJ + HgCl_2$. — $(C_{22}H_{24}O_2N_2ClJ)_2PtCl_4$. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{22}H_{24}O_2N_2ClJ + AuCl_3$. Sehr wenig löslich in Wasser. — Bromid $C_{22}H_{24}O_2N_2BrJ$. *B.* Die wässerige Lösung des Jodids (s. u.) wird mit Ag_2O behandelt und die erhaltene alkalische Lösung der Base mit HBr angesäuert und eingedampft. Weisse Nadeln. — Jodid $C_{22}H_{24}O_2N_2J$. *B.* Durch mehrtägige Einwirkung in der Kälte von CH_2J_2 auf eine Lösung von Strychnin in Chloroform oder durch 1-stdg. Erhitzen der Componenten bei Gegenwart von etwas $CH_3.OH$. Weisses Krystallpulver. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in Chloroform, leicht in siedendem Wasser und heissem, verdünntem Alkohol. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — Nitrat $C_{22}H_{24}O_2N_2J.NO_3$. Farblose Nadeln. — Sulfat $C_{22}H_{24}O_2N_2J.HSO_4$ Weisse Nadeln. — Chromat $C_{22}H_{24}O_2N_2J.HCrO_4$. Gelber Niederschlag.

***Aethylstrychnin** $C_{23}H_{28}O_3N_2 + 4H_2O = (C_{20}H_{22}O)\langle{}^{\nearrow N\langle{}^{C_2H_5}_{O}}_{\searrow NH}{-CO}\rangle + 4H_2O$ (*S. 938*) (Strychninsäureäthylbetaïn). *B.* Strychninjodäthylat (Hptw. Bd. III, S. 938, Z. 29 v. u.) wird mit Silbersulfatlösung und dann mit Barythydrat zersetzt (Moufang, Tafel, *A.* **304**, 51). — Nadeln aus Wasser. Krystallisirt aus Alkohol wasserfrei. Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung: ca. 260°. Die wässerige Lösung reagirt neutral.

Strychninbromäthylchlorid $C_{21}H_{22}O_2N_2Cl.C_2H_4Br$. *B.* Die heisse, wässerige Lösung des Bromids (s. u.) wird mit überschüssigem AgCl geschüttelt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft (Tr., *Ar.* **238**, 242). Nadeln. — $C_{21}H_{22}O_2N_2.C_2H_4BrCl + HgCl_2$. Weisser, krystallinischer Niederschlag. — *$C_{21}H_{22}O_2N_2.C_2H_4BrCl + AuCl_3$ (*S. 938, Z. 7 v. u.*). Gelber Niederschlag.

* **Strychninbromäthylbromid** $C_{21}H_{22}O_2N_2Br.C_2H_4Br$ (*S. 938, Z. 14 v. u.*) *B.* Aus Strychnin und Aethylenbromid, in Chloroform gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur (langsam) (Tr., *Ar.* **238**, 242). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 270°. Beim Behandeln mit Silbersulfat und Kochen des Filtrats mit Barytwasser wird Strychnin zurückgebildet.

Distrychnintrimethylenchlorid $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2C_3H_6Cl_2$. *B.* Durch Digeriren des Bromids (s. u.) mit AgCl (Tr., *Ar.* **238**, 252). — Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2C_3H_6Cl_2.PtCl_4$. Rothgelber Niederschlag. — $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2C_3H_6Cl_2 + 2AuCl_3$. Gelber Niederschlag.

Distrychnintrimethylenbromid $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2C_3H_6Br_2 + 4H_2O$. *B.* Durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Strychnin in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur (Tr., *Ar.* **238**, 251). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 297°. Leicht löslich in heissem Wasser und heissem verdünnten Alkohol.

Distrychnintrimethylennitrat $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2C_3H_6(NO_3)_2$. Nadeln (Tr., *Ar.* **238**, 252).

Distrychnintrimethylensulfat $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2C_3H_6(SO_4)$. Blättchen (Tr., *Ar.* **238**, 252).

* **Strychninvinylhydroxyd** $C_{23}H_{26}O_3N_2$ (*S. 938, Z. 4 v. u.*). *B.* Man kocht eine wässerige Lösung von Strychninbromäthylbromid (s. o.) mit überschüssigem Ag_2O (Tr., *Ar.* **238**, 243). — Harzartige, stark alkalisch reagirende Masse. Beim Kochen mit

feuchtem Ag_2O wird die Vinylgruppe theilweise abgespalten und Strychnin regenerirt. Die Einwirkung von Chlor auf das Chlorid der Base liefert keine einheitlichen Verbindungen (Additions- und Substitutions-Producte). — $C_{21}H_{22}O_2N_2.C_2H_3Cl + HgCl_2$. Weisser, krystallinischer Niederschlag. — $C_{21}H_{22}O_2N_2.C_2H_3Cl.AuCl_3$. Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{21}H_{22}O_2N_2.C_2H_3(NO_3)$. Durch Neutralisiren der Base mit Salpetersäure. Gelblichweisse Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser.

Strychnin-Glycerin-α-chlorhydrin $C_{24}H_{29}O_4N_2Cl = C_{21}H_{22}O_2N_2(Cl).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von in wenig Wasser suspendirtem Strychnin mit Glycerin-α-Chlorhydrin auf 190° (BIENENTHAL, *B.* **33**, 3504). — Säulen aus Alkohol, die bei 290° noch nicht schmelzen. Unlöslich in Aether und Chloroform. — $C_{24}H_{29}O_4N_2Cl + 2HgCl_2 + H_2O$. Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 199°. — $(C_{24}H_{29}O_4N_2Cl)_2PtCl_4$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 230°. — $C_{24}H_{29}O_4N_2Cl.AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzpunkt: 214°. — Pikrat $C_{24}H_{29}O_4N_2.O.C_6H_2(NO_2)_3$. Säulen aus Wasser. Zersetzt sich bei 280°.

***Benzylstrychnin** $C_{28}H_{30}O_3N_2 + 9H_2O = (C_{20}H_{22}O)\left\langle\begin{matrix} N\!\!<\!\!\begin{matrix}C_7H_7\\ O\end{matrix}\!\!>\!\!CO \\ NH\end{matrix}\right. + 9H_2O$ (*S. 939*) (Strychninsäurebenzylbetaïn). *B.* Strychninbenzyljodid wird mit Ag_2SO_4-Lösung und dann mit $Ba(OH)_2$ umgesetzt (M., T., *A.* **304**, 53). — Farblose Nadeln aus Wasser. Das Krystallwasser entweicht schon im Vacuum über H_2SO_4. Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung gegen 220°. Löslich in ca. 10 Thln. siedendem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Die wässerige Lösung reagirt neutral.

S. 939, Z. 15, 20, 22, 23, 24 und 26 v. o. statt: „$C_{21}H_{22}N_2O$“ *lies:* „$C_{21}H_{22}O_2N_2$“.

Monostrychnin-o-Xylylenbromid $C_{29}H_{30}O_2N_2Br_2 = C_6H_4(CH_2Br)(CH_2Br.C_{21}H_{22}O_2N_2)$. *B.* Durch kurze Einwirkung der Componenten in Chloroformlösung und Fällen mit Aether (SCHOLTZ, *Ar.* **237**, 205). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 200—203°.

Strychnin-o-Xylylenbromid $C_{50}H_{52}O_4N_4Br_2 = C_6H_4(CH_2Br.C_{21}H_{22}O_2N_2)_2$. *B.* Durch Erwärmen der Componenten in Chloroformlösung und Fällen mit Aether (SCH., *Ar.* **237**, 205). — Rhombische Tafeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 268—270°.

Strychninphenacylchlorid $C_{21}H_{22}O_2N_2.C_8H_7OCl + H_2O$. *B.* Durch Digeriren des Bromids (s. u.) mit AgCl (RUMPEL, *Ar.* **235**, 399). — Rundliche Krystalle. Schmelzpunkt: 232—233°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{21}H_{22}O_2N_2.C_8H_7OCl)_2PtCl_4$. Schmelzpunkt: 220—222° (Zersetzung). — $(C_{21}H_{22}O_2N_2.C_8H_7OCl)AuCl_3$. Schmelzp.: 190—193° (Zersetzung).

Strychninphenacylbromid $C_{21}H_{22}O_2N_2.C_8H_7OBr + H_2O$. *B.* Eine warme Lösung von Strychnin in Chloroform wird mit der äquivalenten Menge Phenacylbromid (S. 92), in Chloroform gelöst, vermischt (R., *Ar.* **235**, 399). — Farblose Nädelchen. Schmelzp.: 245—250°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Wasser. Verliert bei 150° $1H_2O$.

Tetrachlorstrychnin $C_{21}H_{18}O_2N_2Cl_4 + H_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von trockenem Chlor auf eine Lösung von 20 g Strychnin in 250 ccm. Eisessig neben geringen Mengen von Hexachlorstrychnin (s. u.) (MINUNNI, ORTOLEVA, *G.* **30** I, 45). — Weisse, prismatische Krystalle. Reagirt mit Hydroxylamin.

Hexachlorstrychnin $C_{21}H_{16}O_2N_2Cl_6$. *B.* Als Nebenproduct bei der Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Strychnin in Eisessig (M., O., *G.* **30** I, 48). — Weisses Pulver. Leicht löslich in Eisessig.

Oxim des Tetrachlorstrychnins $C_{21}H_{19}O_2N_3Cl_4 = C_{21}H_{18}O(:N.OH)N_2Cl_4$. *B.* Entsteht als Chlorhydrat bei der Einwirkung von 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat auf Tetrachlorstrychnin (s. o.) bezw. dessen Chlorhydrat in alkoholischer Lösung (M., O. *G.* **30** I, 49). — Weisse Masse. Enthält 2 Mol. Krystallwasser, welches nur schwer bei 160° abgegeben wird. Zersetzt sich über 160°. — $C_{21}H_{19}O_2N_3Cl_4.HCl + 2^1/_2H_2O$. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, HCl, conc. Essigsäure und Essigäther.

***Dinitrostrychnin** $C_{21}H_{20}O_6N_4 = C_{21}H_{20}(NO_2)_2O_2N_2$ (*S. 941*). a) *α-Derivat (*S. 941*). Toxische Wirkung: WALKO, *A. Pth.* **46**, 192.

Dinitrostrychninhydrat $C_{21}H_{22}O_7N_4 + H_2O = C_{21}H_{22}(NO_2)_2O_3N_2.H_2O$. *B.* Das Nitrat (s. u.) entsteht durch Kochen von 10 g Strychnin mit 400 ccm 5%iger Salpetersäure (TAFEL, *A.* **301**, 299, 332—334). — Citronengelbes, mikrokrystallinisches Pulver. Verpufft ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in heissem Eisessig und heissen verdünnten Mineralsäuren. Löslich in Alkalien mit brauner, in alkoholischem Kali mit violetter Farbe. — *Nitrat, Kakostrychnin (*S. 941, Z. 19 v. o.*) $C_{21}H_{23}O_{10}N_5$. Aus Salpetersäure goldgelbes, krystallinisches Pulver. Schwer löslich in heissem Wasser, sehr leicht in warmer conc. Salpetersäure (T.). Toxische Wirkung: W., *A. Pth.* **46**, 192.

* **Strychninmonohydrat, Strychnol, Strychninsäure** $C_{21}H_{24}O_3N_2 + 4H_2O$ (*S. 942*). Unempfindlich gegen Reductionsmittel: TAFEL, *A.* **301**, 331. Giebt mit festem $K_2Cr_2O_7$ in kalter, conc. Schwefelsäure keine Färbung, wohl aber eine blauviolette Färbung nach vorherigem Erhitzen (MOUFANG, T., *A.* **304**, 52 Anm.). $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung dunkelroth. Aehnelt im Verhalten der Tetrahydro-α-chinolyl-Propionsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 215) (KÖNIGS, *B.* **33**, 226).

* **Isostrychninsäure** $C_{21}H_{24}O_3N_2 + H_2O$ (*S. 942—943*). Unempfindlich gegen Reductionsmittel: T., *A.* **301**, 331.

Dinitroisostrychninsäure $C_{21}H_{22}O_7N_4 = C_{21}H_{22}(NO_2)_2O_3N_2$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung der Isostrychninsäure (s. o.) in der 40-fachen Menge einer 20%igen Salpetersäure (T., *A.* **301**, 335). — Schwefelgelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol — Nitrat $C_{21}H_{23}O_{10}N_5$. Dunkelgelbes sandiges Krystallpulver. — Sulfat. Goldgelbe Prismen.

* **Desoxystrychnin** $C_{21}H_{26}ON_2 + 3H_2O$ (*S. 943*). Geht durch elektrolytische Reduction in Dihydrostrychnolin (S. 695) über (TAFEL, *A.* **301**, 326).

Tetrahydrostrychnin $C_{21}H_{26}O_2N_2 = C_{20}H_{22}O(:N)(:NH).CH_2.OH$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduction von Strychnin (neben Strychnidin, s. u.) (TAFEL, *A.* **301**, 315; T., NAUMANN, *B.* **34**, 3291). — Prismen, mit 1 Mol. Alkohol krystallisirend. Schmelzpunkt der alkoholfreien Substanz im Vacuum: 202°. Löslichkeit in Wasser bei 20° ca. 1:380. Leicht löslich in Chloroform. Reagirt alkalisch. Liefert ein Acetylderivat. Mit $FeCl_3$ oder Chromsäure entsteht in verdünnter Lösung weinrothe Färbung. Löst sich in conc. Salpetersäure mit gelber, allmählich in Blutroth übergehender Farbe. Giebt mit $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ nicht die Strychninreaction (vgl. Hptw. Bd. III, S. 935) Geht beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100° oder glatter beim Kochen mit $POCl_3$ in Strychnidin (s. u.) über. — $C_{21}H_{26}O_2N_2.HCl$. Nädelchen. Löslich in ca. 26 Thln. Wasser von 20°. — $C_{21}H_{26}O_2N_2.2HJ.2H_2O$. Pyramiden.

Nitrosamin $C_{21}H_{25}O_3N_3$. *B.* Zu einer gekühlten Lösung von 1 g Base (s. o.) in 15 ccm Normalsalzsäure wird eine Lösung von 0,5 g $NaNO_2$ in 5 ccm Wasser hinzugefügt (T., *A.* **301**, 322). — Gelbliche Prismen. — Chlorhydrat $C_{21}H_{26}O_3N_3Cl$. Gelblicher, krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in warmem Wasser. Giebt die LIEBERMANN'sche Reaction.

Jodmethylat des Tetrahydrostrychnins $C_{21}H_{26}O_2N_2.CH_3J.H_2O$. *B.* Beim Versetzen der warmen Lösung der Base (s. o.) in $CH_3.OH$ mit CH_3J (T., *A.* **301**, 322). — Nadeln aus Wasser. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Strychnidin $C_{21}H_{24}ON_2 = C_{20}H_{22}O(:N)\lessdot{}^{CH_2}_{N}$. *B.* Durch elektrolytische Reduction des Strychnins in stark schwefelsaurer Lösung (neben Tetrahydrostrychnin, s. o.) (T., *A.* **301**, 303; T., N., *B.* **34**, 3291). Aus Tetrahydrostrychnin (s. o.) durch Erhitzen mit conc. Salzsäure oder besser mit $POCl_3$ (T.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 250,5° [im Vacuum: 256,6° (corr.)]. Kp_{14}: 290—295°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Chloroform, löslich in ca. 120 Thln. Alkohol von 20°. Für eine Lösung von 0,64 g Base in 10 ccm Chloroform ist $[\alpha]_D^{20}$: — 8,28°. Liefert nicht die Farbenreaction des Strychnins mit $K_2Cr_2O_7$ und Vitriolöl (vgl. Hptw. Bd. III, S. 935). Seine Lösungen färben sich durch Oxydationsmittel (namentlich $FeCl_3$) intensiv roth. Salpetrige Säure erzeugt ein gelbgrünes Nitrosoproduct, Diazobenzol einen gelben Azofarbstoff, Bittermandelöl bei Gegenwart von Chlorzink die Leukobase eines malachitgrünen Farbstoffes. Heftiges, zwischen Desoxystrychnin (s. o.) und Strychnin stehendes Krampfgift. — $C_{21}H_{24}ON_2.HCl$. Nadeln, die mit Quecksilberchlorid einen gallertartigen, mit Kaliumbichromat einen hellgelben Niederschlag geben. Reagirt auf Lackmus neutral. Sehr beständig. — $C_{21}H_{24}ON_2.2HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Reagirt auf Lackmus sauer. Giebt leicht HCl ab.

Jodmethylat $C_{21}H_{24}ON_2.CH_3J + 2H_2O = C_{20}H_{22}O\lessdot{}^{NCH_3J}_{\substack{CH_2\\N}}.2H_2O$. *B.* Beim Kochen von 3 g Strychnidin (s. o.) mit 8 g $CH_3.OH$ und überschüssigem CH_3J am Rückflusskühler (T., *A.* **301**, 315). — *Darst.* 6 Thle. CH_3J werden zu einer Lösung von 5 Thln. Strychnidin in einem kalten Gemenge von 60 Thln. Benzol und 40 Thln. Alkohol hinzugefügt (T.). — Nadeln.

Strychnolin $C_{21}H_{26}N_2 = C_{20}H_{24}(:N)\lessdot{}^{CH_2}_{N}$. *B.* Bei der Reduction von rohem Desoxystrychnin (s. o.) mit Amylalkohol und Natrium (TAFEL, *A.* **301**, 325). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 175—178°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in

Alkohol, Benzol und Chloroform. Mit conc. Schwefelsäure färbt es sich intensiv roth. Charakteristisch ist sein schwerlösliches Nitrat (weisse Flocken). Ruft keine Krampferscheinungen hervor.

Dihydrostrychnolin $C_{21}H_{28}N_2 = C_{20}H_{26}(\vdots N) \lessdot \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \cdot \\ N \end{smallmatrix}$. *B.* Durch elektrolytische Reduction von Desoxystrychnin (S. 694) (Tatel, *A.* **301**, 326). — Vierkantige Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 129°. Kp_{16}: 267—270°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und Chloroform. Für eine Lösung von 0,304 g Base in 10 ccm Chloroform ist $[\alpha]_D^{20}$: + 10,5°. Farbenreactionen analog denen des Strychnidins (S. 494). Zeigt keine krampferregende Strychninwirkung. — Monochlorhydrat. Sehr leicht löslich in heissem Wasser. — $C_{21}H_{28}N_2.HNO_3$. Prismen. Schmelzp.: 185° (im Vacuum).

***Dinitrostrycholcarbonsäure** $C_{10}H_5O_8N_3 = C_9H_4O_2N(NO_2)_2.CO_2H$ (*S. 944, Z. 12 v. o.*). *B.* Entsteht als Hauptproduct, wenn 100 g Strychnin in Retorten mit aufsteigendem Kühler 72 Stunden mit 4 L. HNO_3 zum gelinden Sieden erhitzt werden; daneben bildet sich besonders Pikrinsäure (Tafel, *A.* **301**, 339). — Prismen (aus heisser conc. Salpetersäure). Schmilzt bei etwa 300° unter CO_2-Entwickelung. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht in heissem Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Benzol. {Beim Behandeln mit $SnCl_2$ + HCl entsteht} Diaminostrycholcarbonsäure (s. u.), {beim Erhitzen} mit Wasser auf 200—210° Dinitrostrychol (s. u.). Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure entsteht Trinitrostrychol (s. u.). — *$K.C_{10}H_4O_8N_3$. Schwachgelbe Nadeln, beim Erhitzen verpuffend. Löslich in ca. 50 Thln. kochendem Wasser.

Diaminostrycholcarbonsäure $C_{10}H_9O_4N_3 = C_9H_4O_2N(NH_2)_2.CO_2H$. *B.* Durch Reduction der Dinitrostrycholcarbonsäure (s. o.) mit Zinnchlorür und Salzsäure (T., *A.* **301**, 342). — Mikroskopische Prismen, an der Luft sich bräunend. — Chlorhydrat. Prismen. Wird von Wasser zersetzt.

Dinitrostrychol $C_9H_5O_6N_3 = C_9H_5O_2N(NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen der Dinitrostrycholcarbonsäure (s. o.) mit der zehnfachen Menge Wasser im Einschmelzrohre auf 200—210° (Tafel, *A.* **301**, 345). — Schwach gelb gefärbtes Pulver. Schmelzp.: 284° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Wasser und organischen Solventien. — $K.C_9H_4O_6N_3$. Nädelchen. — $Ba.C_9H_3O_6N_3 + H_2O$. Beim Versetzen der heissen Lösung des neutralen Salzes mit heisser $Ba(OH)_2$-Lösung. Ziegelrother Niederschlag.

Dinitrostrycholmethyläther $C_{10}H_7O_6N_3 = C_9H_4N_3O_6.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des scharf getrockneten Kaliumsalzes des Dinitrostrychols (s. o.) mit CH_3J im Einschmelzrohre auf 150—160° (T., *A.* **301**, 346). — Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 196°. Unzersetzt sublimirbar. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in heissem Alkohol und Aether, leicht in heissem Xylol.

Trinitrostrychol $C_9H_4O_8N_4 = C_9H_4O_2N(NO_2)_3$. *B.* Beim Kochen der Dinitrostrycholcarbonsäure (s. o.) mit heisser rauchender Salpetersäure (T., *A.* **301**, 346). — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 215—218° (unter Gasentwickelung). Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, sehr wenig in Alkohol und Benzol. — $Na.C_9H_3O_8N_4$. Citronengelbe Krystallmasse. Leicht löslich in heissem Wasser.

2) ***Brucin** $C_{23}H_{26}O_4N_2 = [C_{20}H_{20}O(O.CH_3)_2] \begin{smallmatrix} N \\ CO \\ N \end{smallmatrix}$ (Moufang, Tafel, *A.* **304**, 24) (*S. 944 bis 948*). Krystallisirt aus Wasser mit 2 oder 4 Mol. Krystallwasser, aus Alkohol mit $2H_2O$ (M., T., *A.* **304**, 37). 100 Thle. Tetrachlorkohlenstoff lösen bei 17° 1,973 Thle. Brucin (Schindelmeiser, *Ch. Z.* **25**, 129). Bei der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung bildet sich Tetrahydrobrucin (S. 697); lässt man die Temperatur jedoch über 15° steigen, so entstehen ausschliesslich nicht krystallisirende, äusserst luftempfindliche Producte (T., Naumann, *B.* **34**, 3292). Zur Einwirkung von Brom vgl. auch: Kippenberger, *Fr.* **39**, 609. Beim Erwärmen mit alkoholischem Natriumäthylat entsteht Brucinsäure (*„Hydrobrucin" von Shenstone, vgl. S. 696) (M., T.). — Ueber die *Brucinsalpetersäurereaction (*S. 945*) vgl.: Lunge, *Z. Ang.* **15**, 1, 241; L. W. Winkler, *Z. Ang.* **15**, 170.

*Salze (*S. 945—946*) $C_{23}H_{26}O_4N_2.HJ.J_6$. *B.* Man giesst eine ½%ige, saure Brucinlösung zu einem grossen Ueberschuss von Jodjodkaliumlösung (Prescott, Gordin, *Am. Soc.* **20**, 716). Dunkelbraunes Pulver. Sehr wenig löslich in Aether, Chloroform und Benzol, löslich in viel Alkohol. Reducirt Silbersalze. — $(C_{23}H_{26}O_4N_2)_3(HJ)_3Bi_2J_6$. *B.* Aus Brucinsalzlösung und Jodwismuthjodkaliumlösung (P., *Am. Soc.* **20**, 98). Hexagonale Krystalle aus Alkohol. Unlöslich in Eisessig, Aether, Chloroform und Benzol. — Stickstoffwasserstoffsaures Brucin $C_{23}H_{26}O_4N_2.N_3H + 3H_2O$. Prismen. Löslich in Wasser.

Giebt die Stickstoffwasserstoffsäure nebst dem Krystallwasser bei 100° vollständig ab (POMMEREHNE, *Ar.* **236**, 482). — l-Erythronsaures Brucin $C_{23}H_{26}O_4N_2.C_4H_8O_5$. Prismen (RUFF, *B.* **34**, 1368). Zersetzt sich bei 212°. Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Chloroform und Aether. $[\alpha]_D^{20}$: — 30,7° (p = 8,99); — 28,4° (p = 4,07). — d-Erythronsaures Brucin $C_{23}H_{26}O_4N_2.C_4H_8O_5$. Prismen. Zersetzt sich bei ca. 215°. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: — 23,5° (c = 3,99). — Methyltetronsaures Brucin $C_{23}H_{26}O_4N_2[CH_3.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CO_2H] + H_2O$. Weisse Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 150°. Sehr leicht löslich in Wasser (RUFF, *B.* **35**, 2366). — l-Xylonsaures Brucin (vgl. Spl. Bd. I, S. 391) $C_{23}H_{26}O_4N_2.C_5H_{10}O_6$. Nadeln oder rhombische Tafeln mit einspringenden Ecken (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—174°. Löslich in 27 Thln. heissem Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: — 37,65° (in Wasser, c = 2,08) (NEUBERG, *B.* **35**, 1473). — l-Trioxyglutarsaures Brucin (vgl. Hptw. Bd. I, S. 831) $C_5H_8O_7(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2$. Nädelchen. Sintert bei 175°, schmilzt einige Grade höher. $[\alpha]_D$: — 41,67° (c = 2) (N., WOHLGEMUTH, *H.* **35**, 59 Anm.). — Glykuronsaures Brucin (vgl. Spl. Bd. I, S. 427) $C_{23}H_{26}O_4N_2.C_6H_{10}O_7$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 200° (N., *B.* **33**, 3321). — Norisozuckersaures Brucin (vgl. Spl. Bd. I, S. 436) $C_6H_{10}O_8(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2$. Nädelchen (aus 30%igem Alkohol). Schmelzp.: 199°. Etwas leichter löslich als das Chinin- und Cinchonin-Salz (S. 627, 631) (N., WOLFF, *B.* **34**, 3846). — Benzolthiosulfonat (vgl. Hptw. Bd. II, S. 161) $C_{23}H_{26}O_4N_2.C_6H_6O_2S_2$. Nadeln aus Alkohol (TRÖGER, LINDE, *Ar.* **239**, 129). — p-Toluolthiosulfonat (vgl. Spl. Bd. II, S. 84) $C_{23}H_{26}O_4N_2.C_7H_8O_2S_2$. Prismen aus Alkohol (TR., L.). — α-Naphtalinthiosulfonat (vgl. Spl. Bd. II, S. 106) $C_{23}H_{26}O_4N_2.C_{10}H_8O_2S_2$. Krystalle (TR., L.). — β-Naphtalinthiosulfonat (vgl. Spl. Bd. II, S. 106) $C_{23}H_{26}O_4N_2.C_{10}H_8O_2S_2$ (TR., L.). — Salze der Mandelsäuren *s. Spl. Bd. II, S. 925.*

***Methylbrucin** (*S. 946*) a) *α-Derivat (*S. 946*) $C_{24}H_{30}O_5N_2 + 4H_2O = [C_{20}H_{20}O(O.CH_3)_2]\lessgtr\!\begin{matrix}N(CH_3)\\CO\\NH\end{matrix}\!>O + 4H_2O$. *B.* Das Jodmethylat der Brucinsäure (S. 697) wird mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt oder Brucinjodmethylat (Hptw. Bd. III, S. 946, Z. 28 u. 37 v. o.) mit Silbersulfat und dann mit Barythydrat zersetzt (MOUFANG, TAFEL, *A.* **304**, 42). — Gelbe Krystalle, die bei 105° ihr Krystallwasser verlieren. Schmelzp.: 276° unter Zersetzung.

Brucin-o-Xylylenchlorid $C_{54}H_{60}O_8N_4Cl_2 = C_6H_4(CH_2Cl.C_{23}H_{26}O_4N_2)_2$. *B.* Aus dem Bromid (s. u.) durch Einwirkung von AgCl in wässeriger Lösung (SCHOLTZ, *Ar.* **237**, 206). — $C_{54}H_{60}O_8N_4Cl_2.PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln.

Brucin-o-Xylylenbromid $C_{54}H_{60}O_8N_4Br_2 = C_6H_4(CH_2Br.C_{23}H_{26}O_4N_2)_2$. *B.* Durch längeres Erwärmen der Componenten (vgl. Spl. Bd. II, S. 32) in alkoholischer Lösung (SCH., *Ar.* **237**, 205). — Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 228—229°. Leicht löslich in Chloroform.

Nitrobrucinhydrat $C_{23}H_{27}O_7N_3 = C_{21}H_{21}(NO_2)(O.CH_3)_2O_3N_2$. *Darst.* 2 g Brucin werden in 80 ccm 5%iger Salpetersäure gelöst und 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Aus dem ausfallenden Nitrat wird das freie Hydrat mit Natriumacetat in wässeriger Lösung gefällt (M., T., *A.* **304**, 44). — Goldgelbe Blättchen. Verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in heissem Wasser, löslich in Alkalien und Säuren.

***Dinitrobrucin** $C_{23}H_{24}O_8N_4$ (*S. 947*). Toxische Wirkung: WALKO, *A. Pth.* **46**, 193.

Bidesmethylnitrobrucinhydrat $C_{21}H_{23}O_7N_3 + 2H_2O = C_{21}H_{21}(NO_2)(OH)_2O_3N_2 + 2H_2O$. *B.* Das Nitrat (Kakothelin, s. u.) wird in Natronlauge gelöst und die Lösung mit Essigsäure gefällt (M., T., *A.* **304**, 47). — Rothgelbe Blättchen mit 2 Mol. Krystallwasser, die bei 105° entweichen. — $C_{21}H_{23}O_7N_3.HCl$. Krystallinisch. Löslich in 45 Thln. siedendem Wasser. — *Nitrat (**Kakothelin**) (*S. 947, Z. 7 v. u.*) $C_{21}H_{23}O_7N_3.HNO_3 + H_2O$ entsteht beim Erhitzen von Brucin mit 10%iger Salpetersäure auf 70°. Orangegelbes, krystallinisches Pulver. Löslich in 40 Thln. siedendem Wasser, schwer löslich in Alkohol (M., T.). Toxische Wirkung: W., *A. Pth.* **46**, 194.

*S. 948, Z. 17 v. o. statt: „B. **29**" lies: „B. **20**".*

Brucinsäure $C_{23}H_{28}O_5N_2 + H_2O = [C_{20}H_{20}O(O.CH_3)_2]\lessgtr\!\begin{matrix}N\\CO_2H\\NH\end{matrix} + H_2O$ (*„Hydrobrucin" von SHENSTONE, *vgl. Hptw. Bd. III, S. 944, Z. 9 v. u.*). *B.* 10 g Brucin werden mit 2,5 g Natrium in 30 g absolutem Alkohol bis zur Lösung auf 80° erhitzt (MOUFANG, TAFEL, *A.* **304**, 38). — Wenig gefärbtes Krystallpulver. Schmelzp.: 245° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Alkohol. Wird durch Mineralsäuren unter Bildung von Brucin gelöst, auch durch Kochen der wässerigen Lösung in Brucin zurückverwandelt.

Nitrosamin $C_{23}H_{27}O_6N_3$. *B.* 2 g Brucinsäure (s. 696) werden in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Natriumnitrit und Salzsäure versetzt. Es scheidet sich das Chlorhydrat $C_{23}H_{28}O_6N_3Cl$ (Nädelchen aus heissem Wasser; Schmelzp.: 236°) ab (M., T., *A.* **304**, 40).

Jodmethylat der Brucinsäure $C_{24}H_{31}O_5N_2J = [C_{20}H_{20}O(O.CH_3)_2]\begin{cases}=N(CH_3)J\\ -CO_2H\\ -NH\end{cases}$. *B.* 2 g Brucinsäure (S. 696) werden in 6,7 g 5%iger Natriumäthylatlösung mit 0,66 g CH_3J versetzt; das ausfallende Natriumsalz wird mit Essigsäure zersetzt (M., T., *A.* **304**, 41). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 218° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Tetrahydrobrucin $C_{23}H_{30}O_4N_2 = N\vdots[C_{20}H_{20}O(O.CH_3)_2]\begin{cases}CH_2.OH\\ NH\end{cases}$. *B.* Durch elektrolytische Reduction des Brucins in schwefelsaurer Lösung bei höchstens 15° (TAFEL, NAUMANN, *B.* **34**, 3292). — Nädelchen (aus 10 Thln. Methylalkohol). Beginnt im Vacuum bei 185° sich zu zersetzen und schmilzt bei 200—201°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkoholen, sehr wenig in Aether. In viel Wasser mit alkalischer Reaction löslich. Geht beim Erhitzen auf 200° in Brucidin (s. u.) über. Verhält sich gegen Oxydationsmittel, sowie gegen conc. Schwefelsäure ähnlich wie das Brucidin. — $C_{22}H_{30}O_4N_2$. HCl. Blättchen (aus 20 Thln. Alkohol). — $C_{23}H_{30}O_4N_2.2HCl$. Krystalle aus Alkohol. Färbt sich leicht grünlich. — Sulfat. Nädelchen. Leicht löslich in warmem Alkohol und kaltem Wasser.

Verbindung $C_{28}H_{30}O_4N_2$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetrahydrobrucin (s. o.) (T., N., *B.* **34**, 3297). — Mikroskopische dunkelrothe Krystalle aus Chloroform. Zeigt die LIEBERMANN'sche Reaction nicht.

Brucidin $C_{23}H_{28}O_3N_2 = N\vdots[C_{20}H_{20}O(O.CH_3)_2]\begin{cases}CH_2\\ \cdot\\ N\end{cases}$. *B.* Durch 40 Minuten langes Erhitzen von Tetrahydrobrucin (s. o.) im Wasserstoffstrome auf 215—220° (T., N., *B.* **34**, 3297). — Nädelchen (aus 20 Thln. Essigester). Schmilzt im Vacuum bei 198°. Löslich in Alkoholen und in viel Wasser. Die Lösungen in verdünnten Säuren nehmen auf Zusatz von $FeCl_3$, Chromsäure oder salpetriger Säure eine olivgrüne Färbung an, die bei längerem Stehen in rothbraun und beim Uebersättigen mit Soda in roth übergeht. Die farblose Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Erhitzen olivgrün, dann dunkelbraun. — $C_{23}H_{28}O_3N_2$.HCl. Krystalle aus Alkohol.

91a. Stylophorum-Alkaloïde. Stylophorum diphyllum enthält wenigstens fünf Alkaloïde, nämlich Sanguinarin, Chelidonin, Protopin (S. 624—625), Diphyllin und Stylopin (s. u.) (SCHLOTTERBECK, WATKINS, *B.* **35**, 7).

Diphyllin. *V.* In sehr kleiner Menge in Stylophorum diphyllum, neben Sanguinarin, Chelidonin, Protopin (S. 624—625), Stylopin (s. u.) und Chelidonsäure (Hptw. Bd. I, S. 846) (SCHLOTTERBECK, WATKINS, *B.* **35**, 19). — Platten aus Aether. Schmelzp.: 216°.

Stylopin $C_{19}H_{19}O_5N$. *V.* Neben Sanguinarin, Chelidonin, Protopin, Diphyllin (s. o.) und Chelidonsäure in Stylophorum diphyllum (SCHLOTTERBECK, WATKINS, *B.* **35**, 16). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 202°. Sehr leicht löslich in Eisessig, viel schwerer in verdünnten Säuren. $[\alpha]_D$ (in absolutem Alkohol): —315° 12'. Enthält keine Methoxylgruppen und ist wahrscheinlich eine tertiäre Base. — $C_{19}H_{19}O_5N.HCl$. Nadeln aus Wasser. Fast unlöslich in Salzsäure. — $(C_{19}H_{19}O_5N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag; färbt sich beim Umkrystallisiren dunkler. — $C_{19}H_{19}O_5N.HJ$. Nadeln.

Stylopinjodäthylat $C_{21}H_{24}O_5NJ = C_{19}H_{19}O_5N.C_2H_5J$. *B.* Aus Stylopin (s. o.) und C_2H_5J bei 130° (SCH., W., *B.* **35**, 17). — Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 255°. Wird von Kali nicht zerlegt.

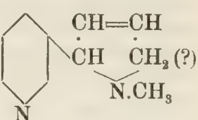
91b. Tabaks-Alkaloïde. Die Tabaksblätter enthalten neben **Nikotin** (Hptw. Bd. IV, S. 854) kleine Mengen Nikotimin, Nikoteïn und Nikotellin (s. u.). In conc. Tabakslaugen — durch Ausziehen der trockenen Blätter mit lauwarmem Wasser und Concentriren im Vacuum auf 40° Bé. erhalten — fanden sich auf 1000 Thle. Nikotin ca. 20 Thle. Nikoteïn, 5 Thle. Nikotimin und 1 Thl. Nikotellin (PICTET, ROTSCHY, *B.* **34**, 696).

Der Träger des Tabakaromas scheint ein sehr flüchtiges, mit dem Nikotin nicht identisches Alkaloïd zu sein (vgl. FRÄNKEL, WOGRINZ, *M.* **23**, 236).

Nikotimin $C_{10}H_{14}N_2$. *V.* Im Tabak (PICTET, ROTSCHY, *B.* **34**, 696). — *Darst.* Geht beim Behandeln alkalisch gemachter Tabakslaugen mit Wasserdampf zusammen mit dem Nikotin (Hptw. Bd. IV, S. 854) über; von letzterem lässt es sich — als secundäre Base

— durch Ueberführung in die Nitrosoverbindung trennen (P., R.). — Flüssig. Kp: 250° bis 255°. Mit kaltem Wasser und anderen Solventien in jedem Verhältniss mischbar. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. Riecht schärfer und widerlicher als Nikotin und Nikoteïn (s. u.). — Chlorhydrat. Prismen. Zerfliesst an der Luft. — Goldsalz. Hellgelbe Blättchen. Schmilzt unter siedendem Wasser, für sich erhitzt jedoch erst bei 182—185° unter Zersetzung. — Pikrat. Prismen. Schmelzp: 163°.

Nikoteïn $C_{10}H_{12}N_2$ =



V. Im Tabak (Pictet, Rotschy, *B.* **34**, 696). — *Darst.* Wässerige Tabakslaugen werden mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf von Nikotin (Hptw. Bd. IV, S. 854) und Nikotimin (S. 797) befreit. Die Basen des Rückstandes — Nikoteïn und Nikotellin (s. u.) — werden durch Fractioniren getrennt (P., R.). — Flüssig. Wird in festem CO_2 + Aether sehr dickflüssig, ohne jedoch zu erstarren. Kp: 266—267°. $D^{12,5}_4$: 1,0778. n_D^{14}: 1,56021. $[\alpha]_D^{17}$: —46,41°. Mit Wasser und anderen Solventien in jedem Verhältniss mischbar. Riecht nicht unangenehm, zugleich an Petersilie und Pyrrol erinnernd. Bräunt sich am Licht weit langsamer als Nikotin. Ist eine zweisäuerige bitertiäre Base. Die Salze sind linksdrehend. Die sauren Lösungen färben sich beim Eindampfen roth. Die bei der Zersetzung des Platinsalzes auftretenden Dämpfe färben den Fichtenspahn violettroth. Wirkt ähnlich wie Nikotin, doch stärker giftig (Veyrassat). Wird von starker Salpetersäure zu Nikotinsäure (Hptw. Bd. IV, S. 143) oxydirt. — Dichlorhydrat. Gummiartige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{15}$: —8,27° in wässeriger Lösung (6,8 g in 100 ccm). — Platinsalz $C_{10}H_{12}N_2 . H_2PtCl_6$. Orangegelbe Prismen (aus sehr verdünnter Salzsäure). — Goldsalz. Tafelförmige Kryställchen aus Wasser. Färbt sich bei 150° grau, dann violett und schmilzt bei 186° unter völliger Zersetzung. — Pikrat. Hellgelbe Prismen. Schmelzpunkt: 165°.

Nikoteïndijodmethylat $C_{12}H_{18}N_2J_2 = C_{10}H_{12}N_2 . 2CH_3J$. Hellgelbes Oel. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (P., R., *B.* **34**, 701).

Nikotellin $C_{10}H_8N_2$. *V.* Im Tabak (Pictet, Rotschy, *B.* **34**, 696). — *Darst.*: s. Nikoteïn (s. o.) (P., R.). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol, Wasser oder Chloroform + Petroleumäther). Schmelzp.: 147—148°. Siedet unzersetzt dicht oberhalb 300°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Aether und Petroleumäther. Die wässerige Lösung reagirt neutral. Schmeckt brennend, jedoch nicht bitter. — Chlorhydrat. Nadeln (aus Alkohol + Aether). Leicht löslich in kaltem Wasser. — Goldsalz. Hellgelber, flockiger Niederschlag. Sintert bei ca. 170° und zersetzt sich dann. — Quecksilbersalz. Pinselförmige Aggregate langer Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 200—201°. — Dichromat. Nadeln aus Wasser. Schmilzt bei 250° noch nicht. Schwer löslich.

92. *Taxin $C_{37}H_{52}O_{10}N$ (*S. 948*). — *$C_{37}H_{52}O_{10}N . HAuCl_4$. Schmelzp.: 72,5° (Thorpe, Stubbs, *P. Ch. S.* Nr. 253). — $C_{37}H_{52}O_{10}N . AuCl_3$. Schmelzp.: 132—134° (Th., St.).

Jodmethylat $C_{37}H_{52}O_{10}N . CH_3J$. Weisses, amorphes Pulver. Schmelzp.: 121° (Th., St.).

94. *Alkaloïde der **Veratrumarten** (*S. 948—951*).

a) *Alkaloïde im Sabadillsamen (*S. 948—950*).

1) ***Cevadin, krystallisirtes Veratrin** (*S. 948—949*). Das Hydrat $C_{32}H_{49}O_9N$ schmilzt bei 146—148° und ist schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und CS_2; das Wasser entweicht bei 100° (Frankforter, *Am.* **20**, 361). Aus Alkohol krystallisirt Cevadin mit 2 Mol. Krystallalkohol; das alkoholhaltige Cevadin bläht sich bei 110° auf, verliert durch Kochen mit Wasser oder durch Trocknen bei 130—140° den Alkohol und hat dann den Schmelzp.: 205° (Freund, Schwarz, *B.* **32**, 800). — Cevadin enthält eine Methoxylgruppe (Frankforter). Giebt mit einer kalten Lösung von 0,5 g seleniger Säure in 100 g conc. Schwefelsäure citronengelbe, später olivgrüne Färbung (Mecke, *C.* **1899** II, 684). Giebt bei der Spaltung mit alkoholischer Kalilauge Cevin (S. 699), Angelicasäure und Tiglinsäure (Spl. Bd. I, S. 194). Spaltet durch Behandlung mit HCl in alkoholischer Lösung Tiglinsäure (nicht Angelicasäure) ab (Horst, *Ch. Z.* **26**, 334). Verbindet sich in ätherischer Lösung mit CH_3J zu einem bei 200—230° unter Zersetzung schmelzenden Jodmethylat (Freund, Sch.). — Physiologisches Verhalten s. Falk, *B.* **32**, 805. Verursacht auf der Zunge Empfindungslosigkeit (Frankforter).

*S. 949, Z. 2 v. o. statt: „**1851**" lies: „**1861**".*

Veratrinmonojodid $C_{32}H_{49}O_9NJ$. *B.* Man lässt das Tetrajodid (s. u.) mit verdünntem Ammoniak längere Zeit an einem warmen Orte stehen (FRANKF., *Am.* **20**, 366). — Hellgelb, körnig. Unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, sehr leicht löslich in Alkohol Aus verdünnter alkoholischer Lösung feinkrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 212—214°. Enthält 2 Mol. Wasser, die bei 100° entweichen.

Veratrintrijodid $C_{32}H_{49}O_9NJ_3$. *B.* Man erhitzt das Tetrajodid (s. u.) auf 110° (FRANKF., *Am.* **20**, 364). — Dunkelbraunes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 136—138°. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol.

Veratrintetrajodid $C_{32}H_{49}O_9NJ_4.3H_2O$. *B.* Man lässt Veratrin mit einem grossen Ueberschusse von alkoholischer Jodlösung mehrere Tage stehen (FRANKF., *Am.* **20**, 363). — Hellroth, krystallinisch. Schmelzp.: 129—130°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Aceton, unlöslich in Wasser, Benzol und Aether. Verliert bei 110° Wasser und 1 At. Jod. Schwefelige Säure oder verdünntes Ammoniak bildet Monojodid (s. o.), starkes Ammoniak eine jodfreie Substanz (Schmelzp.: 189°).

Veratrinmethylhydroxyd $C_{32}H_{48}(CH_3)O_9N + 3H_2O$. *B.* Aus dem Jodmethylat (s. u.) mit frisch gefälltem Silberoxyd; man lässt die vom AgJ abfiltrirte Lösung freiwillig verdunsten (FRANKF., *Am.* **20**, 369). — Unbeständiges, weisses, körniges Pulver. Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, leicht löslich in Aether und Chloroform. Im Vacuum über H_2SO_4 entweichen 3 Mol. H_2O, während die Substanz wenig löslich in Wasser wird. Bildet ein unbeständiges Chlorhydrat. — $C_{32}H_{49}O_9N.CH_3Cl.AuCl_3 + H_2O$. Gelbes Pulver. Schmelzp.: 149°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, Aether und Chloroform. — Veratrinjodmethylat $C_{32}H_{49}O_9N.CH_3J + 1^1/_2H_2O$. *B.* Man erhitzt die Componenten eine Stunde. Hellgelbes, krystallinisches Pulver. Unlöslich in Aether und Chloroform, löslich in Alkohol und heissem Wasser. Schmelzp.: 210—212°.

Veratrinbromäthylat $C_{32}H_{49}O_9N.C_2H_5Br$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen der Componenten auf dem Wasserbade (FRANKF., *Am.* **20**, 371). — Hellgelbe, amorphe Masse, die beim Behandeln mit Wasser krystallinisch wird. Zersetzlich. Bei 160° völlig geschmolzen.

Veratrinjodallylat $C_{32}H_{49}O_9N.C_3H_5J$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen der Componenten (vgl. Spl. Bd. I, S. 56) auf dem Wasserbade (FRANKF., *Am.* **20**, 372). — Wachsartige Masse. Durch Lösen in wenig Alkohol und Ausfällen mit Aether weisses, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 235—236°. Löslich in Alkohol und Aceton. Enthält 1 Mol. Wasser, das bei 100° entweicht.

Chloralhydroveratrin $C_{66}H_{97}O_{18}N_2Cl_3 = CCl_3.CH(O.C_{32}H_{48}O_8N)_2$. *B.* Aus Veratrin und Chloral (Spl. Bd. I, S. 473); die zuerst entstehende wachsartige Masse wird bald pulverig und wird dann mit Aether gewaschen (FRANKF., *Am.* **20**, 367). — Crème-weisses, hygroskopisches Pulver. Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Aether und Chloroform, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Nimmt aus der Luft 2 Mol. Wasser auf. Wird durch Alkalien leicht gespalten.

***Cevin** $C_{27}H_{43}O_8N$ (*S. 949*). *Darst.* Cevadin wird in der vierfachen Menge Alkohol gelöst und mit ebensoviel heissgesättigter alkoholischer Kalilauge 20 Minuten gekocht; das auskrystallisirende Kaliumsalz wird in wässeriger Lösung mit CO_2 zersetzt (FREUND, SCHWARZ, *B.* **32**, 804). — Triklin-hemiëdrische (TRAUBE, *B.* **32**, 803) Krystalle (aus sehr verdünntem Alkohol) mit $3^1/_2$ Mol. Wasser. Sintert bei 155—160°, ist bei 200° völlig geschmolzen. Löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch; sie reducirt ammoniakalische Ag-Lösung und FEHLING'sche Lösung in der Wärme Physiologisches Verhalten siehe: FALK, *B.* **32**, 806. — Kaliumsalz. Nadeln aus alkoholischer Lösung. Schwärzt sich gegen 240°, bei 246° erfolgt Zersetzung. Wird durch Wasser und Alkohol partiell dissociirt. — Chlorhydrat $C_{27}H_{43}O_8N.HCl + 2H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 240°.

Jodmethylat $C_{27}H_{43}O_8N.CH_3J$. Krystalle aus Alkohol-Aether. Bei 240—250° Zersetzung (F., SCH.).

b) ***Alkaloïde in den Wurzeln von Veratrum album** (*S. 950—951*).

1) ***Jervin** $C_{26}H_{37}O_3N + 2H_2O$ (*S. 950*). Schmelzp.: 238—242° (SALZBERGER, *B.* **23** Ref., 699).

2) ***Rubijervin** $C_{26}H_{43}O_2N$ (*S. 950*). Schmelzp.: 240—246° (SALZBERGER, *B.* **23** Ref., 699).

95. *Vernin $C_{16}H_{20}O_8N_8 + 3H_2O$ (*S. 951*). *V.* In den Blättchen der 14-tägigen Pflänzchen von Lupinus albus (WASSILIEFF, *L. V. St.* **55**, 68).

96. *Vicin (*S. 951*). Zusammensetzung: $(C_8H_{15}O_6N_3)_x$ (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] **59**, 479).

***Divicin** (*S. 951—952*). Zusammensetzung: $(C_4H_7O_2N_4)_x$. Blätter aus Wasser. In

100 Thln. heissem und in 300—350 Thln. kaltem Wasser löslich. Bräunt sich beim Aufbewahren. Die wässerige Lösung wirkt stark reducirend auf Silber- und Quecksilber-Lösung, auf Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure. Pikrinsäure giebt einen gelben, flockigen Niederschlag. Durch Salpetersäure (D: 1,4) entsteht wahrscheinlich Allantoïn (Spl. Bd. I, S. 757—758) (R., *J. pr.* [2] **59**, 482).

*__Convicin__ (*S. 952*). Zusammensetzung: $C_{10}H_{15}O_8N_3 + H_2O$. Aus Wickensamen und Saubohnen identisch (Ritthausen, *J. pr.* [2] **59**, 487).

97. *Xanthinbasen (*S. 952—969*).

☞ *Im Folgenden sind Ergänzungen nur zu denjenigen Xanthinkörpern gebracht, welche im Hptw. Bd. III, S. 952—969 schon aufgeführt sind. Die Xanthinkörper gehören zur Puringruppe. Bezüglich der übrigen Verbindungen der Puringruppe s. Hptw. Bd. IV, S. 1246—1257 und Spl. dazu: Purin u. s. w., Hptw. Bd. IV, S. 1318—1325 u. Spl. dazu: Aminopurin u. s. w. Vgl. auch Harnsäure-Gruppe, Hptw. Bd. I, S. 1332—1338 u. Spl. Bd. I, S. 747—752.*

Ueber die Xanthinkörper der Nahrungsmittel s.: Hall, Burian, *C.* **1902** I, 1169. — Vergleichende Bestimmungen des Xanthinbasengehaltes bei neugeborenen und bei aufgesäugten Thieren: B., Schur, *H.* **23**, 68.

Methode zur präparativen Trennung der Xanthinkörper des Harns: Krüger, Salomon, *H.* **26**, 373. Bei der Verarbeitung von 10000 L. Harn erhielten Krüger u. Salomon (*H.* **26**, 367) 10,11 g Xanthin (s. u.), 22,345 g Heteroxanthin (S. 701), 31,285 g 1-Methylxanthin (vgl. S. 701), 15,31 g Paraxanthin (S. 709), 8,50 g Hypoxanthin (S. 708), 3,54 g Adenin (Hptw. Bd. IV, S. 1318), 3,40 g Epiguanin (vgl. S. 656).

Während das Xanthin gegen Alkali sehr beständig ist, werden die Homologen um so leichter aufgespalten, je mehr Methylgruppen sie enthalten (E. Fischer, *B.* **31**, 3269).

Bestimmung der Xanthinbasen im Harn: 240 ccm eiweissfreier Harn werden mit 30 ccm Ludwig'scher Magnesiamischung versetzt, mit 20%igem Ammoniak auf 300 ccm aufgefüllt; man filtrirt nach dem Schütteln sofort und versetzt 125 ccm vom Filtrate (= 100 ccm Harn) mit Ludwig'scher ammoniakalischer Silberlösung, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit NH_3 und schliesslich mit Wasser NH_3-frei; im Niederschlag wird der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt; durch Abzug des Harnsäure-Stickstoffs wird der Xanthinbasen-Stickstoff erhalten (Arnstein, *H.* **23**, 426). Zur Bestimmung der Xanthinkörper im Harn vgl. auch: Salkowski, *P. Ar.* **69**, 280; *C.* **1897** I, 1076; Flatow, Reitzenstein, *C.* **1897** II, 145; Niemilovicz, *H.* **35**, 276.

Ueber das Verhalten der Xanthinbasen im Organismus: Kr., Schmidt, *H.* **36**, 1. Untersuchungen über die diuretische Wirkung der methylirten Xanthine: Ach, *A. Pth.* **44**, 319.

*__*Xanthin, 2,6-Dioxypurin*__ $C_5H_4O_2N_4$ (*S. 952—953*). Geschichtliches über das Xanthin und seine Derivate: E. Fischer, *B.* **32**, 441. Constitution:

```
HN—CO                  N═C—OH
|   |                  |   |
OC  C—NH    bezw. HO—C  C—NH
|   ‖   >CH            ‖   ‖   >CH
HN—C—N                 N—C—N
```

(E. F., *B.* **30**, 553). *V.* Im menschlichen Harn: Krüger, Salomon, *H.* **24**, 371. In menschlichen Fäces: K., Schittenhelm, *H.* **35**, 161. In den Nebennieren: Okerblom, *H.* **28**, 61. In Kuhmilch: Burian, Schur, *H.* **23**, 60. — Zur *B.* {aus HCN .... (Gautier, *Bl.* **42**, 142}; vgl. E. F., *B.* **30**, 3131; G., *B.* **31**, 449. *B.* Durch Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure + PH_4J auf 8-Chlor-2,6-Diäthoxypurin (Hptw. Bd. IV, S. 1252) bei Zimmertemperatur (E. F., *B.* **30**, 2235; D.R.P. 97673; *C.* **1898** II, 693). Aus 8-Chlorxanthin (Hptw. Bd. IV, S. 1251) bei der Reduction mit conc. Jodwasserstoffsäure + PH_4J in der Wärme. [Die beiden Reactionen vermitteln den Uebergang von der Harnsäure (Spl. Bd. I, S. 747) zum Xanthin über das Trichlorpurin (Hptw. Bd. IV, S. 1246)] (E. F.). Durch 1-stdg. Erhitzen von 2,6-Dijodpurin (Spl. zu Bd. IV, S. 1247) mit conc. Salzsäure auf 100° (E. F., *B.* **31**, 2562). Durch etwa 2-stdg. Erhitzen des Natriumsalzes von 2,6-Dioxy-4-Amino-5-Formylaminopyrimidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1242) auf 220°, Lösen des Rückstandes in Wasser, Kochen mit Thierkohle und Fällen mit Essigsäure (W. Traube, *B.* **33**, 3045). Xanthin entsteht durch Kochen der Lösung von Harnsäure in Natronlauge mit Chloroform (?) (Sundwik, *H.* **23**, 477). — Isolirung aus Harn: K., S., *H.* **26**, 358.

Xanthin krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser, wenn man seine stark verdünnte alkalische warme Lösung mit Essigsäure ansäuert und langsam abkühlen lässt, in mikroskopischen glänzenden Platten, die oft zu leucinähnlichen Aggregaten vereinigt sind; das Krystallwasser entweicht erst bei 125—130°, nicht über Schwefelsäure im Vacuum (Horbaczewski, *H.* **23**, 226). Molekulare Verbrennungswärme bei 12°: + 516,0 Cal. (const. Volumen) (Berthelot, André, *C. r.* **128**, 965). Bei der elektrolytischen Reduction

in schwefelsaurer Lösung entsteht Desoxyxanthin (TAFEL, ACH, *B.* **34**, 1165). Pharmakologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2554.

Nachweis des Xanthins durch Ueberführung in Bromxanthin, Bromkaffeïn, Aethoxycaffeïn und Hydroxycaffeïn vgl.: E. F., *B.* **31**, 2563. — Zur *Murexid-Reaction des Xanthins (*S. 953, Z. 3—6 v. o.*) s. E. F., *B.* **30**, 2236 Anm.

8-Chlor-2,6-Dioxypurin, 8-Chlorxanthin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1251 u. Spl. dazu.*

8-Chlor-2,6-Diäthoxypurin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1252 u. Spl. dazu.*

***Bromxanthin, 8-Brom-2,6-Dioxypurin** $C_5H_3O_2N_4Br$ = (*S. 953*). Durch Einwirkung von wässeriger KSH-Lösung bei 120° entsteht 2,6-Dioxy-8-Sulfhydrylpurin (E. FISCHER, *B.* **31**, 445). Wird von Alkali bei 100° kaum, bei 120° nur sehr langsam angegriffen (E. F., *B.* **31**, 3272).

```
HN—CO
 |   |
OC  C—NH
 |   ‖   >CBr
HN—C—N
```

***Heteroxanthin, 7-Methylxanthin, 7-Methyl-2,6-Dioxypurin** $C_6H_6O_2N_4$ = (*S. 953—954*). (Zur Constitution vgl.: E. FISCHER, *B.* **30**, 554). *B.* Neben 3-Methylxanthin (vgl. unten) beim Durchgang des Theobromins (s. u.) durch den Organismus des Menschen, Hundes oder Kaninchens (KRÜGER, SCHMIDT, *B.* **32**, 2678; *A. Pth.* **45**, 259; vgl. BONDZYNSKI, GOTTLIEB, *B.* **28**, 1114; *A. Pth.* **36**, 45; ALBANESE, *A. Pth.* **35**, 449). Aus Kaffeïn (S. 704) im Organismus des Kaninchens, neben Paraxanthin (S. 709) und 1-Methylxanthin (vgl. unten) (K., SCH., *B.* **32**, 3337). Beim 3-stdg. Erhitzen von 7-Methyl-2,6-Dichlorpurin mit conc. Salzsäure auf 120—125° (diese Reaction vermittelt die Synthese des Heteroxanthins aus Theobromin) sowie bei mehrstündigem Erhitzen von 7-Methyl-6(?)-Aethoxy-2-Chlorpurin mit conc. Salzsäure auf 100° (E. F., *B.* **30**, 2403, 2405; D.R.P. 98638; *C.* **1898** II, 951). Beim Erhitzen von 7-Methyl-6-Oxy-2-Chlorpurin mit der zehnfachen Menge Salzsäure im Druckrohre auf 120—125° (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 96925; *C.* **1898** II, 236). Beim 6-stdg. Erhitzen von 7-Methyl-6-Amino-2-Chlorpurin mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure auf 120° (E. F., *B.* **31**, 117). Aus 7-Methylguanin (Epiguanin) durch salpetrige Säure (K., SALOMON, *H.* **26**, 391). Durch Reduction von Chlorheteroxanthin (B. & S., D.R.P. 99123; *C.* **1898** II, 1192). — Krystallinisches Pulver (aus heissem Wasser). Schmilzt und zersetzt sich, langsam erhitzt, bei etwa 341—342° partiell; rasch erhitzt beginnt die Substanz erst oberhalb 360° sich zu färben und schmilzt gegen 380° unter Gasentwickelung. Löslich in 142 Thln. siedendem Wasser (E. F., *B.* **30**, 2403). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in conc. Schwefelsäure werden von den vier Stickstoffatomen der Base drei als Ammoniak bezw. Harnstoff und eines als Methylamin abgespalten (JOLLES, *B.* **33**, 2120). Liefert bei der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung 7-Methyl-2-Oxy-1,6-Dihydropurin (TAFEL, WEINSCHENK, *B.* **33**, 3374). Physiologische Wirkung: ALBANESE, *A. Pth.* **43**, 305. Pharmakologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2556, 2558). — $*Na.C_6H_5O_2N_4 + 5H_2O$ (K., SA., *H.* **24**, 369; vgl. BOND., G., *B.* **28**, 1113; E. F., *B.* **30**, 2403). Tafeln und Säulen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge. — $C_6H_6O_2N_4.H_2SO_4$. Wird durch Wasser zerlegt (BOND., G.).

```
HN—CO
 |   |
OC  C—N.CH3
 |   ‖   >CH
HN—C—N
```

Verbindung von Heteroxanthin mit Silbernitrat. Krystallisirt aus Salpetersäure (D: 1,1) in charakteristischen Formen und ist leichter löslich als die entsprechende Xanthinverbindung (vgl. Hptw. Bd. III, S. 953) (Trennung) (K., SA., *H.* **24**, 371).

Chlorheteroxanthin *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1252.*

***Methylxanthin** $C_6H_6O_2N_4$ (*S. 954, Z. 17—30 v. o.*). *Der Artikel ist zu streichen; vgl. oben die Ergänzungen zum Artikel „Heteroxanthin".*

1-Methylxanthin sowie **3-Methylxanthin** und ihre **Halogenderivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1252 und Spl. dazu.*

9-Methylxanthin *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1252.*

***Theobromin, 3,7-Dimethylxanthin, 3,7-Dimethyl-2,6-Dioxypurin** $C_7H_8O_2N_4$ (*S. 954—956*). Constitution: (E. FISCHER, *B.* **30**, 554). Geschichtliches: E. F., *B.* **32**, 443. — *B.* Im Organismus des Hundes aus Kaffeïn (S. 704), neben 3-Methylxanthin (vgl. oben), Paraxanthin (S. 709) und Theophyllin (S. 704) (KRÜGER, *B.* **32**, 2820). Durch Erwärmen von Chlortheobromin (vgl. S. 703) mit der achtfachen Menge Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) unter Zusatz von PH_4J (E. F., ACH, *B.* **31**, 1985). Durch 3-stdg. Erhitzen von 3-Methylxanthin mit n-Kalilauge und $1^1/_4$ Mol. CH_3J auf 90° (E. F., A., *B.* **31**, 1987; D.R.P. 99122, 99123; *C.* **1898** II, 1192). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf 3,7-Dimethyl-6-Amino-2-Oxypurin (letzte

```
   HN—CO
    |   |
   OC  C—N.CH3
    |   ‖   >CH
CH3.N—C—N
```

Stufe einer von 3,7-Dimethylharnsäure ausgehenden, über 3,7-Dimethyl-2,8-Dioxy-6-Chlorpurin, 3,7-Dimethyl-2,8-Dioxy-6-Aminopurin, 3,7-Dimethyl-6-Amino-2-Oxy-8-Chlorpurin führenden Synthese) (E. F., *B.* **30**, 1845; D.R.P. 97577; *C.* **1898** II, 528). — Körniges Krystallpulver aus Wasser. Löslich in etwa 150 Thln. siedendem Wasser. 1 Liter der gesättigten wässerigen Lösung enthält bei 18° 0,3047 g (PAUL, *Ar.* **239**, 68). 10 ccm 95 %iger Alkohol lösen bei 21° 0,0045 g (FRANÇOIS, *C.* **1898** II, 66). Theobromin ist unlöslich in Aether (wasserfrei) und Chloroform bei 18°; beim Siedepunkt des Solvens löst sich 1 Thl. Theobromin in 3125 Thln. Aether, 4703 Thln. CCl_4 (GÖCKEL, *C.* **1897** II, 402). Theobromin löst sich leicht in wässerigen Lösungen von Natriumsilicaten und Trialkaliphosphaten (wohl in Folge von Alkaliabspaltung aus diesen Salzen), dagegen nicht merklich in Lösungen von Na_2CO_3, Diphosphaten und Natriumborat (BRISSEMORET, *C.* **1898** I, 780). Elektrolytische Dissociationsconstante für die Spaltung in negative Theobromin- und positive Wasserstoff-Ionen: $K = 0{,}00000133$; für die Spaltung in positive Theobromin- und negative Hydroxyl-Ionen ist die Constante $K = 13 \times 10^{-13}$ (P., *Ar.* **239**, 48). Das salzsaure Theobromin ist in wässeriger Lösung sehr stark hydrolysirt; Theobrominnatrium ist in wässeriger Lösung ebenfalls hydrolysirt, aber viel weniger als das Chlorhydrat. Theobromin liefert bei der Oxydation mit $KClO_3 + HCl$, neben Methylalloxan, ca. 10 % Oxy-3,7-Dimethylharnsäure (CLEMM, *B.* **31**, 1450). Durch elektrolytische Reduction entsteht Desoxytheobromin $C_7H_{10}ON_4$ (TAFEL, *B.* **32**, 3195). Liefert beim Erhitzen mit $POCl_3$ auf 140° 7-Methyl-2,6-Dichlorpurin neben einem alkalilöslichen Product (E. F., *B.* **30**, 2402). Liefert beim Einleiten von Chlor in seine $CHCl_3$-Suspension eine schön krystallisirte, doch leicht zersetzliche Chlorverbindung, die bei der Einwirkung von Wasser Theobromursäure (S. 703), von Alkoholen deren Ester giebt (E. F., FRANK, *B.* **20**, 2604). Geht beim Erwärmen mit Chlorjod in Chlortheobromin über (E. F., ACH, *B.* **31**, 1986). Theobromin wird im Organismus des Menschen, Hundes oder Kaninchens zu 3- und 7-Methylxanthin (vgl. S. 701) abgebaut (K., SCHMIDT, *B.* **32**, 2678; *A. Pth.* **45**, 259). Pharmakologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2550, 2556, 2558. Einfluss auf die Ausscheidung der Purinkörper im Harn: K., SCH., *H.* **32**, 104. Reactionen des Theobromins vgl.: FRANÇOIS, *C.* **1898** II, 66.

Bestimmung in Cacao und Chocolade: MAUPY, *C.* **1897** I, 1077; BETTING, VAN EYK, *C.* **1897** II, 916.

*Theobrominnatrium $C_7H_8O_2N_4.NaOH$ (SZTANKAY, *C.* **1898** I, 1281).

*Salicylat: MERCK, D.R.P. 84987; *Frdl.* **IV**, 1260.

Homologe des Theobromins, die mit den von VAN DER SLOOTEN aus Theobrominkalium und Alkyljodiden erhaltenen (vgl. unten und Hptw. Bd. III, S. 955) nicht identisch sind, werden beim 24-stdg. Erhitzen von Theobrominsilber (Hptw. Bd. III, S. 955) mit den betreffenden Alkyljodiden im Rohre auf 100° gewonnen. So wurden von BRUNNER und LEINS (*B.* **30**, 2584) n- und i-Propyltheobromin $C_7H_7(C_3H_7)O_2N_4$, n-Butyltheobromin $C_7H_7(C_4H_9)O_2N_4$, Amyltheobromin $C_7H_7(C_5H_{11})O_2N_4$, als körnig-krystallinische Pulver erhalten, welche oberhalb 270° schmelzen, in heissem Alkohol und siedendem Wasser ziemlich löslich, in Aether und $CHCl_3$ schwer löslich sind, sie geben mit Chlorwasser und NH_3 Theobromin und Kaffeïn-Reaction. $AgNO_3$ fällt flockige Niederschläge, die in NH_3 löslich sind.

***Aethyltheobromin** $C_9H_{12}O_2N_4 = C_7H_7(C_2H_5)O_2N_4$ (*S. 955*). *Darst.* Aus Theobrominsilber (Hptw. Bd. III, S. 955) und C_2H_5J: V. D. SL., *Ar.* **235**, 470. — Salze: $(C_9H_{12}O_2N_4.HCl)_2PtCl_4$. — $C_9H_{12}O_2N_4.HCl.AuCl_3$. Nadeln. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser. Schmelzp.: 226°. — $C_9H_{12}O_2N_4.HBr$. Wasserhelle Krystalle. Wenig beständig. — Acetat $C_9H_{12}O_2N_4.C_2H_4O_2$. Giebt schon an der Luft Essigsäure ab. — $C_9H_{12}O_2N_4.HgCl_2$. Weisse Nadeln. — $C_9H_{12}O_2N_4.Hg(CN)_2$. Lockere, weisse Krystallgruppen.

Chlormethylat $C_{10}H_{15}O_2N_4Cl = C_7H_7(C_2H_5)O_2N_4.CH_3Cl$. — Platinchloriddoppelsalz. Schmelzp.: 232° (V. D. SL., Apotheker-Zeitung **12**, 6). — $AuCl_3$-Doppelsalz. Schmelzp.: 215° (V. D. SL.).

***Aethylapotheobromin** $C_8H_9O_5N_3$ (*S. 955, Z. 14 v. u.*). *B.* Entsteht neben Aethylmethylalloxan durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf Aethyltheobromin (s. o.) (POMMEREHNE, *Ar.* **235**, 490; *C.* **1897** I, 284). — Schmelzp.: 137—138°.

***Normalpropyltheobromin** $C_{10}H_{14}O_2N_4 = C_7H_7(C_3H_7)O_2N_4$ (*S. 955*). Ziemlich schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirbar (V. D. SL., *Ar.* **235**, 486). — $(C_{10}H_{14}O_2N_4.HCl)_2PtCl_4$. Würfel. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{14}O_2N_4.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 93°. Nadeln.

***Isobutyltheobromin** $C_{11}H_{16}O_2N_4 = C_7H_7(C_4H_9)N_4O_2$ (*S. 955*). Sehr wenig löslich in kaltem, löslich in viel heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform (V. D. SL., *Ar.* **235**, 488). — $(C_{11}H_{16}O_2N_4.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_{16}O_2N_4.HCl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 97°.

Chlortheobromin, 8-Chlor-3,7-Dimethyl-2,6-Dioxypurin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1253 u. Spl. dazu.*

***Bromtheobromin** $C_7H_7O_2N_4Br$ (*S. 955*). Wird von Normalkali bei 100° innerhalb 7—8 Stunden in 3,7-Dimethylharnsäure übergeführt (E. Fischer, *B.* **31**, 3272).

Nitrotheobromin $C_7H_7O_4N_5 = C_7H_7(NO_2)O_2N_4$. *B.* Beim Eindampfen von Theobromin (S. 701) mit Salpetersäure in gelinder Wärme (Bru., L., *B.* **30**, 2585). — Hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver. Färbt sich, längere Zeit auf 100° erhitzt, dunkel. Schmelzp.: oberhalb 270°. Ziemlich löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether, kaltem Wasser und Alkohol.

Aminotheobromin $C_7H_9O_2N_5 = C_7H_7(NH_2)O_2N_4$. *B.* Bei der Reduction von Nitrotheobromin (s. o.) mit Natriumamalgam und Wasser (Bru., L., *B.* **30**, 2586). — Weisser Niederschlag. Schmelzp.: oberhalb 270°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, löslich in verdünnter Natronlauge und conc. Salzsäure.

S. 956, Z. 20 v. o. statt: „**Hypoäthyltheobromid**" *lies*: „**Hypoäthyltheobromin**".

Theobromursäure $C_7H_8O_5N_4$ = $\begin{matrix} & CO.N(CH_3) \\ & \rangle CO \\ HO_2C.NH.CO.N(CH_3).C{=}N & \end{matrix}$?. *B.* Beim Eintragen des durch Einwirkung von Chlor auf in $CHCl_3$ suspendirtes Theobromin (S. 701) entstehenden Chlorproductes in kaltes Wasser (E. F., Frank, *B.* **30**, 2607). — Nadeln oder Prismen (aus lauwarmem Wasser oder Aceton). Schmilzt gegen 181° (corr.) unter lebhafter Gasentwickelung. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, schwer in $CHCl_3$, sehr wenig in Aether. Die stark sauer reagirende wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Entwickelung von CO_2 und Bildung von methylparabansaurem Methylharnstoff. Giebt keine Murexidreaction. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Wird von conc. Jodwasserstoffsäure + PH_4J zu Hydrotheobromursäure reducirt (s. u.).

Methylester $C_8H_{10}O_5N_4 = C_7H_7N_4O_5(CH_3)$. *B.* Beim Kochen der Säure (s. o.) mit schwacher methylalkoholischer Salzsäure oder beim Eintragen des durch die Einwirkung von Chlor auf in $CHCl_3$ suspendirtes Theobromin (S. 701) erhaltenen Chlorproductes in Methylalkohol (E. F., Fr., *B.* **30**, 2608). — Dem Aethylester (s. u.) ähnliche, doch besser ausgebildete Krystalle. Schmelzp.: 199—200° (corr.). Löslich in 20 Thln. siedendem oder in 95 Thln. Methylalkohol von 14°.

Aethylester $C_9H_{12}O_5N_4 = C_7H_7N_4O_5(C_2H_5)$. Compacte Krystalle (Combination von Prismen und Pyramiden). Schmelzp.: 212° (corr.). Löslich in 310 Thln. Alkohol von 16°. Bei der Spaltung mit conc. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure entsteht in geringer Menge Carbonylbismethylharnstoff (E. F., Fr.).

Hydrotheobromursäure $C_7H_{10}O_5N_4 + H_2O$. *B.* Beim Lösen ihres Anhydrids (s. u.) in warmer verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure (E. F., Fr., *B.* **30**, 2611). — Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich wasserfrei gegen 231°, wasserhaltig gegen 218° unter Aufschäumen. Löslich in ca. 20 Thln. siedendem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig in kaltem Wasser. Geht beim Kochen mit Mineralsäuren wieder in das Anhydrid über. Wird von Barytwasser in Theursäure (s. u.), Methylamin und CO_2 gespalten.

Hydrotheobromursäureäthylester $C_9H_{14}O_5N_4 = C_7H_9N_4O_5(C_2H_5)$. *B.* Beim Erwärmen der Säure (s. o.) mit der 40-fachen Menge 5%iger alkoholischer Salzsäure (E. F., Fr., *B.* **30**, 2612). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 206—207° (corr.). Löslich in ca. 70 Thln. siedendem Alkohol, viel schwerer löslich in Wasser.

Hydrotheobromursäureanhydrid $C_7H_8O_4N_4 + H_2O$. *B.* Bei der Reduction von Theobromursäure oder Estern derselben (s. o.) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) + PH_4J (E. F., Fr., *B.* **30**, 2610). — Nadeln aus Wasser. Schmilzt gegen 264° (corr.) unter lebhafter Zersetzung. Löslich in ca. 60 Thln. siedendem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser. Löslich in Alkalien unter Bildung von Salzen der Hydrotheobromursäure.

Theursäure $C_5H_7O_4N_3$. *B.* Beim Kochen von Hydrotheobromursäure mit verdünntem Barytwasser, neben Methylamin und CO_2 (E. F., Fr., *B.* **30**, 2612). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: gegen 254° (unter Zersetzung). Ziemlich leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, unlöslich in Ligroïn. Die stark sauer reagirende wässerige Lösung wird durch Kochen mit Alkalien zersetzt; sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme sehr stark.

Pseudotheobromin $C_7H_8O_2N_4$. *B.* Durch Einwirkung von JCH_3 auf Xanthinsilber, (Hptw. Bd. III, S. 953); daneben bildet sich Xanthin und Theobromin (S. 701) (Pommerehne, *Ar.* **236**, 107). — Mikrokrystallinischer Niederschlag. In Chloroform weniger, in Wasser viel leichter löslich als Theobromin. Geht bei weiterer Methylirung in Kaffeïn (S. 704) über. — $C_7H_8O_2N_4.HCl + H_2O$ verliert sein Wasser bei 100° ohne HCl-Abspaltung.

***Theophyllin, 1,3-Dimethylxanthin, 1,3-Dimethyl-2,6-Dioxypurin** $C_7H_8O_2N_4 + H_2O$ =

$$\begin{array}{l} CH_3.N-CO \\ \quad | \quad\;\; | \\ \;\; OC \quad C-NH \\ \quad | \quad\;\; \| \qquad >CH + H_2O \\ CH_3.N-C-N \end{array}$$

(*S. 956*). Zur Constitution vgl.: E. Fischer, *B.* **30**, 553. — *B.* Entsteht im Organismus des Hundes aus Kaffeïn (s. u.) neben 3-Methylxanthin (vgl. S. 701), Theobromin (S. 701) und Paraxanthin (S. 709) (Krüger, *B.* **32**, 2820). {. . . . Chlortheophyllin . . . (E. Fischer, Ach, *B.* **28**, 3139}; vgl. D.R.P. 86562; *Frdl.* **IV**, 1249). Durch Methyliren von 1-Methylxanthin (vgl. S. 701) (K., *B.* **33**, 3665). Durch Erhitzen von 1,3-Dimethyl-2,6-Dioxy-4-Amino-5-Formylaminopyrimidin auf 250—260° (W. Traube, *B.* **33**, 3053). — Spaltet beim Oxydiren mit $KMnO_4$ in conc. Schwefelsäure die eine Hälfte des Stickstoffs als Harnstoff und Ammoniak, die andere als Methylamin ab (Jolles, *B.* **33**, 2119). Wird im Organismus des Hundes zu 3-Methylxanthin abgebaut (K., Schmidt, *H.* **36**, 9). Pharmakologische Wirkung: Schmiedeberg, *B.* **34**, 2556, 2558. — Salze (Pommerehne, *Ar.* **236**, 113): $C_7H_8O_2N_4.HCl + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser unter Zersetzung mit saurer Reaction. Verliert bei 100° $H_2O + HCl$. — $(C_7H_8O_2N_4.HCl)_2PtCl_4$. Tafeln. — $C_7H_8O_2N_4.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Citronengelbe Nadeln.

1,7-Dimethylxanthin, 1,7-Dimethyl-2,6-Dioxypurin s. **Paraxanthin**, *Hptw. Bd. III, S. 969 u. Spl. Bd. III, S. 709.*

8-Chlor-1,7-Dimethyl-2,6-Dioxypurin *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1253.*

***Kaffeïn, Theïn, 1,3,7-Trimethylxanthin, 1,3,7-Trimethyl-2,6-Dioxypurin** $C_8H_{10}O_2N_4 + H_2O$ =

$$\begin{array}{l} CH_3.N-CO \\ \quad | \quad\;\; | \\ \;\; OC \quad C-N.CH_3 \\ \quad | \quad\;\; \| \qquad >CH + H_2O \\ CH_3.N-C-N \end{array}$$

(*S. 957—965*). Zur Constitution vgl.: E. Fischer, *B.* **30**, 553. Geschichtliches: E. F., *B.* **32**, 442. — {*V.* In den Kaffeebohnen}: Runge; vgl. E. F., *B.* **32**, 442. Juckenack und Hilger (*C.* **1897** II, 233) finden im Rohkaffee 0,82—1,25%, im gerösteten Kaffee 0,69—1,10%, in unfermentirten japanischen Theeblättern 2,03% Kaffeïn. Nach Keller (*C.* **1897** I, 1134) enthält Thee durchschnittlich 3,064% Kaffeïn (Schwankungen von 1,78%—4,24%); grüner Thee ist ärmer an Kaffeïn als schwarzer. Nach Graf (*C.* **1897** I, 1248) vermindert sich der Kaffeïngehalt der Theeblätter mit fortschreitendem Wachsthum. Ueber die Bildung des Kaffeïns in der Theepflanze und seine Localisirung in den Theeblättern s.: Suzuki, *C.* **1901** II, 892. Afrikanische Kolanüsse enthalten 2,74—3,65% Kaffeïn, davon 1,62—1,92% in gebundener Form (Knox, Prescott, *C.* **1897** I, 931). Geröstete Kolanüsse enthalten 0,788—1,252% freies, 0,106—0,788% gebundenes Kaffeïn (Dieterich, *C.* **1897** II, 978). Gehalt der Paullinia-Samen: 3,18%, der Guarana-Pasta 2,70—3,10% (Kirmsse, *Ar.* **236**, 140). — *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 3-Methylxanthin (vgl. S. 701) mit n-Kalilauge und $2^1/_4$ Mol. CH_3J auf 80° (E. F., Ach, *B.* **31**, 1987; D.R.P. 99123; *C.* **1898** II, 1192). Beim 1-stdg. Erhitzen von Paraxanthin (S. 709) mit Normalkali und CH_3J im Wasserbade (E. F., *B.* **30**, 2409). Durch Kochen des 1,3-Dimethyl-2,6-Dioxy-4-Amino-5-Formylaminopyrimidins mit CH_3J in Natriumäthylatlösung (W. Traube, *B.* **33**, 3054). Durch Einwirkung von $NaNO_2$ auf 1,3,7-Trimethyl-2,6-Dioxy-8-Sulfhydrylpurin in salzsaurer Lösung (E. F., *B.* **32**, 485 Anm.). Durch Erhitzen von 3,7-Dimethyl-2-Oxypurin-1-Methylhydroxyd auf 170°, neben Desoxykaffeïn und anderen Producten (Baillie, Tafel, *B.* **32**, 3219). — *Darst. aus Theobromin.* Man löst Theobromin (S. 701) in 1 Mol. Normalkali, fügt 1 Mol. CH_3J hinzu und erhitzt unter beständigem Umschütteln $^3/_4$ Stunden im Rohre auf 100° (E. F., *B.* **30**, 1845). Trennung von Theobromin: Brunner, Leins, *C.* **1898** II, 512.

Wird beim Eindampfen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade nicht verflüchtigt. Kaffeïnhydrat verliert selbst bei 150°, wo es theilweise verflüchtigt wird, nicht das gesammte Wasser (Tassilly, *Bl.* [3] **17**, 596). Kaffeïn krystallisirt aus warmem Wasser zum Theil in wasserfreien Krystallen (Kley, *R.* **20**, 348). 1 Thl. Kaffeïn löst sich beim Siedepunkt des Solvens in 339 Thln. Aether, 23,9 Thln. Essigäther, 18,9 Thln. Benzol, 6,4 Thln. Chloroform, 142,4 Thln. CCl_4. Kann durch wasserfreien Aether oder CCl_4 von dem bei 18° hierin unlöslichen Theobromin getrennt werden (Trillich, Göckel, *C.* **1897** I, 1248; G., *C.* **1897** II, 401). 10 ccm 95%iger Alkohol lösen bei 21° 0,0930 g Kaffeïn (François, *C.* **1898** II, 66). Elektrokapillare Wirkung: Gouy, *C. r.* **132**, 823. Liefert bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung Amalinsäure, Ameisensäure, Ammoniak und Methylamin (Pommerehne, *Ar.* **235**, 365). Bei gemässigter Oxydation mit $KMnO_4$ in conc. Schwefelsäure bilden sich 3 Mol.-Gew. Methylamin und 1 Mol.-Gew. Harnstoff (Jolles, *B.* **33**, 2119). Liefert bei elektrolytischer Reduction (vgl. auch: Tafel, Schmitz, *Z. El. Ch.* **8**, 283) in schwefelsaurer Lösung das Desoxykaffeïn $C_8H_{12}ON_4$ (B., Tafel, *B.* **32**, 75, 3206). Kalk zersetzt die wässerige Lösung des Kaffeïns gegen 100° unter Bildung von NH_3; Magnesia bewirkt gegen 100° keine Zersetzung (Tassilly, *Bl.* [3] **17**, 597). Wird im Organismus des Kaninchens in Paraxanthin, Heteroxanthin (S. 701) und 1-Methyl-

xanthin (vgl. S. 701) umgewandelt (Krüger, Schmidt, *B.* **32**, 2680; Kr., *B.* **32**, 3336). Wird im Organismus des Hundes vorwiegend zu 3-Methylxanthin abgebaut, neben welchem sich Theobromin, Paraxanthin und Theophyllin (S. 704) nachweisen lassen (Kr., *B.* **32**, 2818; vgl. Albanese, *B.* **32**, 2280). Geht im Organismus des Menschen in ein Dimethylxanthin, wahrscheinlich Theophyllin, über (A., *B.* **32**, 2280). Pharmakologische Wirkung: Schmiedeberg, *B.* **34**, 2550. Einfluss auf die Ausscheidung der Purinkörper im Harn: Kr., Sch., *H.* **32**, 104.

Reactionen auf Kaffeïn* (*S. 958*). In einem gewogenen Kölbchen löst man 0,1 g Kaffeïn in 2 ccm Wasser + 1 ccm Salzsäure, giebt zur heissen Lösung 10 ccm gesättigtes Bromwasser, entfernt durch Kochen den Ueberschuss an Brom und füllt die farblos gewordene Flüssigkeit mit Wasser zum ursprünglichen Gewicht wieder auf; 2 ccm dieser Lösung nehmen auf Zusatz von 1 Tropfen einer 5%igen Ferrosulfatlösung und 2—3 Tropfen Ammoniak eine sehr schöne und intensive indigoblaue Farbe an (Theobromin giebt die gleiche Reaction) (François, *C.* **1898 II, 66). Beim Erhitzen von Ferrocyankalium, HNO_3 und Kaffeïn tritt Blaufärbung (Berlinerblau) auf (Archetti, *C.* **1899** II, 453).

Quantitative Bestimmung des Kaffeïns* (*S. 958*). Man kocht 20 g gebrannten, gemahlenen Kaffee viermal mit je 200 ccm Wasser aus, bringt auf 1000 ccm, filtrirt, bringt 600 ccm des Filtrats in einen continuirlich wirkenden Extractionsapparat, in den man vorher wenig Chloroform gegeben hat, versetzt mit NaOH-Lösung bis zur alkalischen Reaction und extrahirt 10 Stunden mit Chloroform. Der Chloroformauszug wird in einen Kjeldahlkolben gebracht, das Lösungsmittel abdestillirt und die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ausgeführt. Aus dem Stickstoffgehalt wird das Kaffeïn berechnet (Forster, Riechelmann, *C.* **1897 I, 1259). — In Kaffee, Thee und Kola lässt sich das Kaffeïn durch Extrahiren mit Chloroform in der Kälte bei Gegenwart von Ammoniak, das den Gerbstoff u. s. w. bindet, Verdunsten des Chloroforms (nach dem Filtriren) und Reinigen des erhaltenen Kaffeïns mit stark wässerigem Alkohol bestimmen (Keller, *C.* **1897** I, 1134; vgl. Gadamer, *Ar.* **237**, 58). — Zur Kaffeïnbestimmung vgl. ferner: H., J., *C.* **1897** I, 775; F., R., *C.* **1897** II, 436; Trillich, Göckel, *C.* **1897** I, 1248; Tassilly, *Bl.* [3] **17**, 761, 766; Graf, *C.* **1897** I, 1248; Spencer, *C.* **1897** I, 1060; Georges, *C.* **1897** II, 506 Ladd, *Am.* **20**, 867.

*Salze (*S. 958—959*): Kaffeïnsilicowolframat $12\,WoO_3.SiO_2.2\,H_2O.3\,C_8H_{10}O_2N_4 + 6\,H_2O$ (Bertrand, *Bl.* [3] **21**, 434). — Das Tannat findet sich in der Kolanuss (Knox, Prescott, *C.* **1897** I, 933).

Verbindung mit Chloralhydrat $C_8H_{10}O_2N_4 + CCl_3.CH(OH)_2 + H_2O$. Dicke Blätter. Leicht löslich in Wasser. Wird von warmem Wasser zersetzt (Chem. Fabrik Schering, D.R.P. 75847; *Frdl.* **III**, 979).

***Aethylkaffeïn** (*S. 959*). Chlorid $C_8H_{10}O_2N_4.C_2H_5Cl$. *B.* Aus dem Jodid (s. u.) durch Einwirkung von AgCl (Rossolimo, *Ж.* **32**, 727; *C.* **1901** I, 401). Täfelchen oder Stäbchen vom Schmelzpunkt: 182—183°. — *$(C_8H_{10}O_2N_4.C_2H_5Cl)_2PtCl_4$. Orangefarbenes, leicht zersetzliches Pulver. — $(C_8H_{10}O_2N_4.C_2H_5Cl)AuCl_3$. Recht beständig. — Bromid $C_8H_{10}O_2N_4.C_2H_5Br$. *B.* Durch Einwirkung von AgBr auf das Jodid (s. u.) (R., *Ж.* **33**, 247; *C.* **1901** II, 200). Prismen. Schmelzp.: 170—171° (unter Gasentwickelung). — Jodid $C_8H_{10}O_2N_4.C_2H_5J$. *B.* Durch Erhitzen von Kaffeïn (S. 704) mit einem Ueberschuss von C_2H_5J in zugeschmolzener Röhre bei 160—170° (20 Stunden) (R., *Ж.* **32**, 727; *C.* **1901** I, 401). Schmelzp.: 182—183°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und CS_2. Wasser und Feuchtigkeit wirken zersetzend.

***Chlorkaffeïn, 8-Chlor-1,3,7-Trimethyl-2,6-Dioxypurin** $C_8H_9O_2N_4Cl$ =

```
CH3.N—CO
   |   |
  OC   C—N.CH3
   |   ||   >CCl
CH3.N—C—N
```

(*S. 959, Z. 19 v. u.*). *B.* {. . . . Chlortheophyllinsilber . . (E. Fischer, Ach, . . . }; D.R.P. 86252; *Frdl.* **IV**, 1251). Beim 2-stdg. Erhitzen von 8-Chlorxanthin (Hptw. Bd. IV, S. 1251) mit CH_3J in wässerig-alkoholischer Lösung auf 80°, neben einem aus Wasser in Nadeln krystallisirenden Product vom Schmelzp.: ca. 300° (E. F., *B.* **30**, 2237; D.R.P. 97673; *C.* **1898** II, 694). Durch 3-stdg. Erhitzen von 8-Chlortheobromin (Hptw. Bd. IV, S. 1253) mit CH_3J und n-Kalilauge auf 90° (E. F., Ach, *B.* **31**, 1985). Beim mehrstündigen Erhitzen von Tetramethylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 751) mit $POCl_3$ auf 160°, neben einem chlorreicheren Product, von welchem es durch 3-stdg. Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 130° befreit wird (Ausbeute: 30%) (E. F., *B.* **30**, 3010; D.R.P. 90158; *Frdl.* **IV**, 1251).

8,3¹-Dichlorkaffeïn, 8-Chlor-1,7-Dimethyl-3-Chloromethyl-2,6-Dioxypurin *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1254.*

*Bromkaffeïn $C_8H_9O_2N_4Br$ (*S. 960*). Wird, im Gegensatz zum Bromtheobromin (S. 703) und Bromxanthin (S. 701), von Alkali äusserst leicht verändert (E. F., *B.* 31, 3272).

*8-Aminokaffeïn $C_8H_{11}O_2N_5$ = (*S. 960, Z. 26 v. o.*). *B.* Bei der Reduction von Nitrokaffeïn (Hptw. Bd. III, S. 960) mit Natriumamalgam und Wasser (BRUNNER, LEINS, *B.* 30, 2586). — Aminokaffeïn wird in salzsaurer Lösung bei ca. — 18° durch Natriumnitrit in unbeständiges „Diazokaffeïn" übergeführt, welches mit Phenolen, Aminen sowie Acetessigester und Nitroparaffinen kuppelt (vgl. die entstehenden Verbindungen im Spl. zu Bd. IV, S. 1494) (GOMBERG, *Am.* 23, 58).

```
CH3.N——CO
 |     |
 CO   C—N.CH3
 |    ‖    >C.NH2
CH3.N——C—N
```

8-Diäthylaminokaffeïn $C_{12}H_{19}O_2N_5 = C_8H_9[N(C_2H_5)_2]O_2N_4$. *B.* Aus Chlorkaffeïn (S. 705) und Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602) bei 130—180° (EINHORN, BAUMEISTER, *B.* 31, 1140). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Sintert von 91° an und schmilzt bei 109°.

8-Dipropylaminokaffeïn $C_{14}H_{23}O_2N_5 = C_8H_9[N(C_3H_7)_2]O_2N_4$.. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 95° (E., BAU.).

8-Diisoamylaminokaffeïn $C_{18}H_{31}O_2N_5 = C_8H_9[N(C_5H_{11})_2]O_2N_4$.. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 99,5° (E., BAU.).

8-Benzylaminokaffeïn $C_{15}H_{17}O_2N_5 = C_8H_9(NH.CH_2.C_6H_5)O_2N_4$.. *B.* Bei 9-stdg. Erhitzen auf 180° von 5 g Chlorkaffeïn (S. 705) und 5 g Benzylamin (Spl. Bd. II, S. 286) + 25 g Alkohol (E., BAU., *B.* 31, 1141). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 231°.

8-Dibenzylaminokaffeïn $C_{22}H_{23}O_2N_5 = C_8H_9[N(CH_2.C_6H_5)_2]O_2N_4$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 162° (E., BAU.).

Piperidinokaffeïn *s. Spl. zu Bd. IV, S. 11.*

1,7-Dimethyl-3-Methoxymethyl-2,6-Dioxypurin

```
              N(CH3)—CO
               |      |
               CO     C—N(CH3)
               |      ‖   >CH
CH3.O.CH2—N———————C—N
```

s. Spl. zu Bd. IV, S. 1254.

8-Chlor-1,7-Dimethyl-3-Methoxymethyl-2,6-Dioxypurin *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1254.*

*Hydroxykaffeïn (1,3,7-Trimethyl-2,6,8-Trioxypurin), 1,3,7-Trimethylharnsäure $C_8H_{10}O_3N_4$ = (*S. 961*). Zur Constitution vgl.: E. F., *B.* 30, 551. *B.* Durch Methyliren von Harnsäure (Spl. Bd. I, S. 747) in wässeriger alkalischer Lösung mittels CH_3J (E. F., *B.* 30, 552). Beim Schütteln einer wässerigen Lösung von 1 Mol. Harnsäure mit $3^1/_2$ Mol. CH_3J oder von 1 Mol. 1,3-Dimethylharnsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1255) mit $1^1/_3$ Mol. CH_3J bei Gegenwart von 5 Mol. bezw. 2 Mol. Aetzkali unter guter Kühlung (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 95413; *C.* 1898 I, 760). Durch Einwirkung von CH_3J auf alkalische Lösungen der ζ-Methylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 749) bei 0—20° (neben 1,3-Dimethylharnsäure) (E. F., ACH, *B.* 32, 2731). Bei der Methylirung des 3-Methyl-2,8-Dioxy-6-Chlorpurins (Spl. zu Bd. IV, S. 1252) auf nassem Wege (E., F., A., *B.* 32, 2739). Durch Reduction der 1,3-Dimethyl-7-Oxymethylharnsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1255) in saurer Lösung (B. & S., D.R.P. 105345; *C.* 1900 I, 270). — *Darst.* Man erwärmt 1,3,7-Trimethylpseudoharnsäure (Spl. Bd. I, S. 752) bezw. das diese Säure liefernde Gemisch von 1,3,7-Trimethyluramil und KCNO mit 1 bezw. 5%iger Salzsäure auf dem Wasserbade (E. F., *B.* 30, 567). — Löslich in 18,5 Thln. siedendem Wasser (E. F., ACH, *B.* 32, 256 Anm.). Bei der Einwirkung von $KMnO_4$ in conc. Schwefelsäure bilden sich 3 Mol.-Gew. Methylamin und 1 Mol.-Gew. Harnstoff (JOLLES, *B.* 33, 2119). Liefert, in wässeriger alkalischer Lösung mit CH_3J geschüttelt, Tetramethylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 751), welche auch — neben Methoxykaffeïn (s. u.) — entsteht, wenn man Hydroxykaffeïnsilber (Hptw. Bd. III, S. 961) mit CH_3J 20 Stunden auf 100° erhitzt (E. F., *B.* 30, 552).

```
CH3.N—CO                      CH3.N—CO
 |    |                         |    |
 OC   C—N.CH3      bezw.        OC   C—N.CH3
 |    ‖   >CO                   |    ‖   >C.OH
CH3.N—C—NH                    CH3.N—C—N
```

*Methyläther, Methoxykaffeïn $C_9H_{12}O_3N_4$ = (*S. 961*). *B.* Neben Tetramethylharnsäure beim 20-stdg. Erhitzen von Hydroxykaffeïnsilber (Hptw. Bd. III, S. 961) mit CH_3J auf 100° (E. F., *B.* 30, 569). — Schmelzp.: 175°. Löslich in 30 Thln. heissem Wasser. Lagert sich bei 200°, unter geringer Zersetzung (Abspaltung von Methylamin), in

```
CH3.N—CO
 |    |
 OC   C—N.CH3
 |    ‖   >C.O.CH3
CH3.N—C—N
```

Tetramethylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 751) um (W. Wislicenus, Körber, *B.* **35**, 1991). Wird von warmem Alkali sehr rasch zerstört (E. F., *B.* **31**, 3269).

***Aethyläther** $C_{10}H_{14}O_3N_4 = C_8H_9(O.C_2H_5)O_2N_4$ (*S. 961*). Lagert sich bei 240° in 1,3,7-Trimethyl-9-Aethylharnsäure um (W. W., K., *B.* **35**, 1992). Pharmakologische Wirkung: Schmiedeberg, *B.* **34**, 2557.

Trimethylharnsäuren *s. ferner Hptw. Bd. I, S. 1337—1338 u. Spl. Bd. I, S. 751.*

1,7-Dimethyl-3-Methoxymethyl-2,6-Dioxy-8-Methoxypurin

```
     CH3.N—CO
         |   |
        CO  C.N(CH3)      s. Spl. zu Bd. IV, S. 1256.
         |   ‖  >C.O.CH3
CH3.O.CH2.N.—C.N
```

***Dimethoxyhydroxykaffeïn** $C_{10}H_{16}O_5N_4$ (*S. 961, Z. 21 v. u.*). Constitution:

$$CO<\begin{matrix}N(CH_3).CO.C(O.CH_3).N(CH_3)\\ N(CH_3)\text{———}C(O.CH_3)\text{———}NH\end{matrix}>CO$$ (vgl. E. F., *B.* **30**, 552).

Kaffeïnsulfonsäure. *B.* Durch Kochen von Chlorkaffeïn (S. 705) mit Na_2SO_3 in wässeriger Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 74045; *Frdl.* III, 979). — Natriumsalz. Weisses Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

```
                                                        N(CH3).CO
                                                         |      |
*Kaffeïncarbonsäure C9H10O4N4 (S. 961—962). Constitution: CO    C.N(CH3).
                                                         |      ‖  >C.CO2H
                                                        N(CH3).C.N
```

***Amid** $C_9H_{11}O_3N_5 = C_8H_9(CO.NH_2)O_2N_4$ (*S. 962*). Liefert beim Kochen mit 11%iger Natronlauge Kaffeïdindicarbonsäure (vgl. unten) (E., Bau., *B.* **31**, 1138).

***Allokaffeïn** $C_8H_9O_5N_3$ (*S. 962*). *B.* Beim Einleiten eines raschen Chlorstromes in eine 25° warme, 1%ige, wässerige Lösung von Tetramethylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 751) (E. F., *B.* **30**, 3011). — Schmelzp. (corr.): 206°. Löslich in ca. 60 Thln. heissem Alkohol, viel schwerer in siedendem Wasser, leicht löslich in kalter conc. Schwefelsäure. In Alkalien in der Kälte, in Ammoniak in der Wärme unter Zersetzung löslich. Beim Zufügen von verdünntem Barytwasser zur kalten alkoholischen Lösung scheint mesoxalsaures Baryum (Hptw. Bd. I, S. 787) gebildet zu werden. Beim Eindampfen mit starker Salpetersäure wird Allokaffeïn nicht angegriffen. Beim Kochen mit Wasser entsteht, unter Entwickelung von CO_2, Allokaffursäure (s. u.) (Torrey, *B.* **31**, 2159).

Allokaffursäure $C_7H_{11}O_4N_3$. *B.* Durch Kochen von Allokaffeïn (s. o.) mit 100 Thln. Wasser, unter Entwickelung von CO_2 (To., *B.* **31**, 2160). — Nadeln (aus Essigester) vom Schmelzp.: 158°; lässt man dieselben mit der Mutterlauge in Berührung, so wandeln sie sich allmählich in compacte, flächenreiche Krystalle um, die bei 164—165° schmelzen und bei erneutem Umkrystallisiren aus Essigester wieder in Nädelchen übergehen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton; die wässerige Lösung schmeckt süsslich und reagirt auf Lackmuspapier schwach sauer; giebt weder die Murexidreaction, noch reducirt sie ammoniakalische Silberlösung. Bei der Einwirkung von Barytwasser entsteht je nach der Temperatur entweder Mesoxalsäure (Spl. Bd. I, S. 394) und aa-Dimethylharnstoff (Spl. Bd. I, S. 728) oder Mesoxalmethylaminsäure (Spl. Bd. I, S. 786) oder ein Gemisch dieser Verbindungen.

***Kaffeïdincarbonsäure** $C_8H_{12}O_3N_4$ (*S. 964*). *Darst.* {.... Kaffeïn .... Kalilauge (Maly, Andreasch, *M.* **4**, 370}; vgl. E. F., Bromberg, *B.* **30**, 220). Statt das Kaffeïn mit Kalilauge bei 30° stehen zu lassen, schüttelt man bei gewöhnlicher Temperatur andauernd; nach der Zerlegung des Kupfersalzes mit H_2S dampft man die Lösung im Vacuum bei 40° ein, löst den Rückstand in 5 Thln. Eisessig, fällt die Säure mit dem vierfachen Volum Benzol aus und krystallisirt sie noch aus Aceton um. — Schmilzt unter Zersetzung gegen 160°.

Kaffeïdindicarbonsäure $C_9H_{12}O_5N_4 + H_2O$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1117 sub* **7** (*wo versehentlich als Name „Kaffeïndicarbonsäure" gegeben ist*).

```
                       CH3.NH.CO.C.N.CH3
*Kaffeïdin C7H12ON4 =            ‖  >CH   (S. 964). B. Durch Kochen von
                          CH3.NH.C.N
```

Kaffeïdindicarbonsäure (vgl. oben) in wässeriger Lösung (E., Bau., *B.* **31**, 1139). — $*C_7H_{12}ON_4.H_2SO_4$. Schmelzp.: 222° (E., Bau.).

1,3,9-Trimethylxanthin, 1,3,9-Trimethyl-2,6-Dioxypurin *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1254.*

Methylderivat des Hydroxykaffeïns, 1,3,7,9-Tetramethyl-2,6,8-Trioxypurin

```
N(CH3).CO
|       |
CO      C.N(CH3)
|       ||      >CO
N(CH3).C.N(CH3)
```

s. Tetramethylharnsäure, *Hptw. Bd. I, S. 1338 u. Spl. Bd. I, S. 751.*

Aethyl-, Phenyl- und Benzylderivate des 2,6-Dioxypurins (Xanthins) und des 2,6,8-Trioxypurins (Harnsäure) *s. Hptw. Bd. I, S. 1338, Spl. Bd. I, S. 752 und Spl. zu Bd. IV, S. 1254 u. 1256.*

***Guanin, 2-Amino-6-Oxypurin** $C_5H_5ON_5$ (*S. 965–967*) =

```
HN—CO                   N=C.OH
|    |                  |   |
NH:C  C—NH      bezw. NH2.C  C—NH
|    ||   >CH           ||  ||   >CH
HN—C—N                  N—C—N
```

Zur Constitution vgl.: E. Fischer, *B.* **30**, 553. *V.* Im Saft des reifen Zuckerrohres zu 0,0025% (Shorey, *Am. Soc.* **21**, 609—612). In menschlichen Fäces (Krüger, Schittenhelm, *H.* **35**, 158). — *B.* Bei der Selbstgährung der Hefe (Kutscher, *H.* **32**, 64). Bei der Spaltung von Guanylsäure (aus Pankreasdrüse) entsteht reichlich Guanin, während keine andere Xanthinbase daneben gebildet wird (Bang, *H.* **26**, 152). Entsteht in geringer Menge bei der Oxydation von Harnstoff mit Ammoniumpersulfat bei Gegenwart von Alkali (Hugounenq, *C. r.* **132**, 92). Aus dem bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf 2,8-Dichlor-6-Oxypurin (vgl. S. 709) entstehenden rohen Chlorguanin durch Reduction mit HJ + PH_4J (letzte Phase einer Reactionsfolge, welche von der Harnsäure über Trichlorpurin zum Guanin führt) (E. F., *B.* **30**, 2251). — *Darst.* Durch 4—5-stdg. Kochen von schwefelsaurem 6-Oxy-2,4,5-triaminopyrimidin mit Ameisensäure und Natriumformiat (W. Traube, *B.* **33**, 1378). Darstellung aus den Schuppen des Weissfisches: Pommerehne, *Ar.* **236**, 105. — Krystallisirt ohne Krystallwasser, wenn zu der warmen Lösung von 1 g Guanin in 2 Liter stark verdünnter Natronlauge ca. $^1/_3$ Vol. Alkohol gegeben und die Flüssigkeit mit Essigsäure übersäuert wird, in Drusen (Horbaczewski, *H.* **23**, 229). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung entstehen aus 1 Mol.-Gew. Guanin 2 Mol.-Gew. Harnstoff (Jolles, *J. pr.* [2] **62**, 68). Liefert bei der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung Desoxyguanin (Tafel, Ach, *B.* **34**, 1170). — Zum Nachweis ist die Analyse des *Sulfats $(C_5H_5ON_5)_2H_2SO_4 + 2H_2O$ und die Bestimmung des Krystallwassergehaltes in demselben geeignet (vgl. E. Fischer, *B.* **30**, 2247, 2253). — $C_5H_5ON_5.HBr$. Schmilzt wasserfrei bei 218° (Neuberg, *B.* **35**, 1470 Anm.).

7-Methylguanin, 7-Methyl-2-Amino-6-Oxypurin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1322 u. Spl. dazu.*

1,7-Dimethyl-2-Amino-6-Oxypurin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1323 u. Spl. dazu.*

*S. 966, Z. 13 v. u. statt: „7, 494" lies: „**17**, 494".*

***Bromguanin** $C_5H_4ON_5Br$ (*S. 966*). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure 2-Amino-6,8-Dioxypurin (vgl. unten) (E. Fischer, *B.* **30**, 572).

8-Oxyguanin, 2-Amino-6,8-Dioxypurin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1324 u. Spl. dazu.*

***Sarkin, Hypoxanthin, 6-Oxypurin** $C_5H_4ON_4$ (*S. 967–969*) =

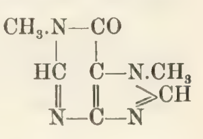
```
HN—CO                  N=C.OH
|   |                  |   |
HC  C—NH       bezw. HC  C—NH
||  ||   >CH           ||  ||   >CH
N—C—N                  N—C—N
```

Zur Constitution vgl.: E. Fischer, *B.* **30**, 555. — Geschichtliches: E. F., *B.* **32**, 444. — *V.* In der Kuhmilch (vgl. Burian, Schur, *H.* **23**, 59). In den Nebennieren (Okerblom, *H.* **28**, 61). Im menschlichen Harne (Krüger, Salomon, *H.* **24**, 385; **26**, 356). In menschlichen Fäces (K., Schittenhelm, *H.* **35**, 161). — *B.* Bei der Reduction der Harnsäure durch Chloroform und Natronlauge (Sundwik, *H.* **23**, 477; **26**, 131). Bei der Reduction von 2,8-Dichlor-6-Oxypurin (vgl. S. 709) mit conc. Jodwasserstoffsäure + PH_4J (letzte Phase einer Reactionsfolge, welche von der Harnsäure über das Trichlorpurin zum Hypoxanthin führt) (E. F., *B.* **30**, 2228; D.R.P. 97673; *C.* **1898** II, 693). Bei der Reduction von 2,8-Dichlor-6-Aethoxypurin mit rauchender Jodwasserstoffsäure (E. F., *B.* **30**, 2234; D.R.P. 97673: *C.* **1898** II, 693). — Löslich in 69,5 Thln. siedendem Wasser, in 1415 Thln. Wasser von 19°, in 1370 Thln. Wasser von 23° (E. F.). Molekulare Verbrennungswärme: 582,69 (const. Druck) (Berthelot, *C. r.* **130**, 368). Geht im Organismus des Hundes grösstentheils in Allantoïn, im Organismus

des Menschen grösstentheils in Harnsäure über (MINKOWSKI, *A. Pth.* **41**, 405). Pharmakologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2552). — Pikrat. 1 Thl. löst sich in 450 bis 500 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur (K., SA., *H.* **26**, 362).

Dichlorhypoxanthin, **2,8-Dichlor-6-Oxypurin** *und Aether desselben s. Hptw. Bd. IV, S. 1248 u. Spl. dazu.*

7-Methylhypoxanthin, 7-Methyl-6-Oxypurin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1248 u. Spl. dazu.*
2-Chlor-7-Methyl-6-Oxypurin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1250 u. Spl. dazu.*
9-Methyl-6-Oxypurin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1249.*



*Dimethylhypoxanthin, 1,7-Dimethyl-6-Oxypurin $C_7H_8ON_4$ = (*S. 968*). *B.* Beim $3^1/_2$-stdg. Erhitzen von 7-Methyl-6-Oxypurin (vgl. oben) mit Natriummethylat, Wasser und Methylalkohol auf 75—80° (E. FISCHER, *B.* **30**, 2411; D.R.P. 96925; *C.* **1898** II, 236). Bei der Methylirung von Hypoxanthin (S. 708) (E. F., *B.* **30**, 2231). Durch Reduction von 1,7-Dimethyl-6-Oxy-2-Chlorpurin (BÖHRINGER & Söhne, D.R.P. 96925; *C.* **1898** II, 236). Durch Reduction von 1,7-Dimethyl-6-Oxy-2,8-Dichlorpurin mit Jodwasserstoffsäure (E. F., *B.* **30**, 2231; D.R.P. 97673; *C.* **1898** II, 694). — Feine, meist zu Aggregaten verwachsene Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 251—253° (corr.) (E. F., *B.* **30**, 2231). Destillirt zum grössten Theil unzersetzt. Wird (im Gegensatz zum Hypoxanthin) beim Erhitzen mit Alkali auf 100° vollständig zersetzt (E. F., *B.* **31**, 3269). Pharmakologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2553.

Chlorderivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 1250 und Spl. dazu.*

S. 968, Z. 6 v. u. statt: „$C_9H_{12}N_7O.C_2H_5J$" lies: „$C_9H_{12}N_4O.C_2H_5J$".

Episarkin* (*S. 969*). Ist vielleicht identisch mit 7-Methylguanin (Epiguanin) (Hptw. Bd. IV, S. 1322 u. Spl. dazu) (KRÜGER, SALOMON, *H.* **26, 394). *V.* {Im menschlichen Harn (BALKE, *J. pr.* [2] **37**, 544}; vgl. B., *J. pr.* [2] **47**, 563; S., *H.* **18**, 207; **24**, 389). — Leicht löslich in Salzsäure und Natronlauge. Wird durch $HgCl_2$ und ammoniakalische Bleiacetatlösung gefällt.

**Paraxanthin, 1,7-Dimethylxanthin, 1,7-Dimethyl-2,6-Dioxypurin* $C_7H_8O_2N_4$ (*S. 969*) =

```
CH3.N—CO
     |    |
   OC   C—N.CH3
     |    ‖    >CH
   HN—C—N
```

Zur Constitution vgl.: E. FISCHER, *B.* **30**, 554. *B.* Entsteht im Organismus des Hundes aus Kaffeïn (S. 704) neben 3-Methylxanthin (vgl. S. 701), Theobromin (S. 701) und Theophyllin (S. 704) (KRÜGER, *B.* **32**, 2820). Aus Kaffeïn im Organismus des Kaninchens, neben Heteroxanthin (S. 701) und 1-Methylxanthin (vgl. S. 701) (K., *B.* **32**, 3336). Durch Reduction von Chlorparaxanthin mit HJ + PH_4J (E. F., CLEMM, *B.* **31**, 2623; D.R.P. 105050; *C.* **1899** II, 1078). Beim $2^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1,7-Dimethyl-6-Oxy-2-Chlorpurin mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure auf 125—130° (letzte Phase einer vom Theobromin ausgehenden, durch das 7-Methyl-2,6-Dichlorpurin vermittelten Synthese) (E. F., *B.* **30**, 2408; D.R.P. 96925; *C.* **1898** II, 236). — Feine, biegsame Nadeln oder schief abgeschnittene Prismen aus Wasser. Schmelzpunkt: (corr.) 298—299° (E. F.); 289° (POMMEREHNE, *Ar.* **236**, 118). Löslich in ca. 24 Thln. heissem Wasser. Liefert mit CH_3J und NaOH, im Wasserbade erhitzt, Kaffeïn. Wird im Organismus des Kaninchens zu 1-Methylxanthin abgebaut (K., SCHMIDT, *B.* **32**, 2679). Pharmakologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2556, 2558. — $C_7H_8O_2N_4.HCl + H_2O$. Verliert bei 100° H_2O und HCl. Zersetzt sich mit H_2O (P., *Ar.* **236**, 118). — $(C_7H_8O_2N_4.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Trikline (ARZRUNI) orangefarbige Krystalle (K., SALOMON, *H.* **24**, 376). — $C_7H_8O_2N_4.HCl.AuCl_3 + {}^1/_2H_2O$. Schmelzp.: 227—228° (bei 100° getrocknet (P.). — $Na.C_7H_7O_2N_4 + 4H_2O$. Schwer löslich in Natronlauge (E. F., *B.* **30**, 2408).

Thioderivate des Purins *s. Hptw. Bd. IV, S. 1250, 1251, 1254, 1256 u. Spl. dazu.*

Adenin, 6-Aminopurin $C_5H_5N_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1318 u. Spl. dazu.*

98. Yohimbin $C_{23}H_{32}O_4N_2$ oder $C_{22}H_{30}O_4N_2$ (vgl. SPIEGEL, *Ch. Z.* **23**, 59). *V.* In der Yohimbeherinde (SP., *Ch. Z.* **20**, 970; **21**, 833) oder Yumbehoarinde (THOMS, *C.* **1897** II, 979). — *Darst.:* TH., *C.* **1897** II, 979). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 234°. Löslich in Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Essigäther, sehr wenig in Wasser. Löst sich farblos in conc. Schwefelsäure; auf Zusatz von etwas

Kaliumdichromat entstehen Streifen mit einem blauviolettem Rande, welcher langsam schmutziggrün wird. Tertiäre Base. $[\alpha]_D$: 50,9° in 1%iger alkoholischer Lösung. Enthält 7,77% Methoxyl (SP., *Ch. Z.* **23**, 59). — Reactionen: ARNOLD, BEHRENS, *Ch. Z.* **25**, 1083. — $C_{23}H_{30}O_3N_2.HCl$ oder $C_{22}H_{28}O_3N_2.HCl$. Schmelzp.: 295—300°. $[\alpha]_D$: 103,4° in 1%iger wässeriger Lösung (SP.).

Yohimbinsäure $C_{20}H_{24}O_6N_2$? *B.* Bei der Oxydation von Yohimbin mit $KMnO_4$ (SPIEGEL, *Ch. Z.* **23**, 81).

Noryohimbinsäure $C_{19}H_{20}O_7N_2$. *B.* Bei der Oxydation von Yohimbin mit $KMnO_4$ (SP., *Ch. Z.* **23**, 81).

Yohimbenin $C_{35}H_{45}O_6N_3$? *V.* In der Yohimbeherinde (SPIEGEL, *Ch. Z.* **23**, 81). — Schwach gelblich gefärbte Nadeln. Schmelzp.: 135°. Nahezu farblos löslich in Chloroform und Alkohol mit kaum wahrnehmbarer, grüner Fluorescenz, löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Färbung.

Berichtigungen und Zusätze

A) zum I. Bande des Hauptwerkes.

(Siehe auch Ergänzungsband I, S. 857 und II, S. 1242.)

Seite 139 zwischen Zeile 17 u. 18 v. o. schalte ein: „3) ***Terpene*** *s. Hptw. Bd. III, S. 515 ff. u. Spl. dazu*".

„ 163 Z. 18 v. o. statt: „Siehe Cineol $C_{10}H_{18}O$ (Campherarten $C_nH_{2n-2}O$)" lies: „Siehe Bd. III, S. 477, 478".

„ 164 zwischen Z. 13 u. 12 v. u. füge hinzu: „**Chlorid** $C_{15}H_{25}Cl$ *s. Hptw. Bd. III. S. 513*".

„ 188 „ „ 19 u. 20 v. o. schalte ein: „**3. Bromid** $C_{15}H_{25}Br$ *s. Hptw. Bd. III, S. 513*".

„ 200 „ „ 15 u. 16 v. o. schalte ein: „**Jodid** $C_{15}H_{25}J$ *des Caryophyllenalkohols s. Hptw. Bd. III, S. 513*".

„ 316 Zeile 2 v. u. Die Structurformel muss lauten: „$CH_2.CH_2.CH_2$ — O — C — $CH_2.CH_2.CH_2$ — O" (das C verbindet beide Ketten; jede Kette ist über O geschlossen).

„ 965 „ 27 v. o. statt: „3263" lies: „3236".

„ 1134 „ 13—14 v. o. statt: „$(CH_3)C(C_6H_5):N.NH.C_6H_5$" lies: „$(CH_3)C(C_3H_7):N.NH.C_6H_5$".

„ 1135 „ 6 v. u. statt: „rechtsdrehend" lies: „linksdrehend".

„ 1203 „ 2—3 v. o. statt: „und zerfällt bei 120—130° in ..." lies: „durch Erhitzen des Alkalisalzes auf 120—130° erfolgt Zerfall in ...".

„ 1295 „ 23 v. o. statt: „Chromchlorid" lies: „Chromylchlorid".

B) zum I. Ergänzungsbande.

(Siehe auch Ergänzungsband I, S. 857 und II, S. 1242.)

„ 32 zwischen Z. 9 u. 10 v. o. schalte ein: „**4. Sesquiterpene** $C_{15}H_{24}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 537—539 u. Spl. dazu*".

„ 32 „ „ 11 u. 12 v. o. schalte ein: „**Diterpene** $C_{20}H_{32}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 539 bis 540 u. Spl. dazu*".

„ 40 nach Z. 7 v. u. schalte ein: „***1,1,4-Trimethyl-3-Chlorcyclohepten(6)*** $C_{10}H_{17}Cl$ *s. Dihydroeucarveolchlorid, Spl. Bd. III, S. 342.*
Fenchylchloride $C_{10}H_{17}Cl$ *s. Hptw. Bd. III, S. 476 u. Spl. dazu.*
Bornylchlorid und ***Isobornylchlorid*** $C_{10}H_{17}Cl$ *s. Spl. Bd. III, S. 392, 398.*
Tricyclendichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ *s. Spl. Bd. III, S. 392*".

„ 53 zwischen Z. 19 u. 18 v. u. schalte ein: „**7. Derivate der Dekine** $C_{10}H_{18}$ *s. Spl. Bd. II, S. 9—12; Spl. Bd. III, S. 343; Hptw. Bd. III, S. 521, 535 u. Spl. dazu*".

„ 86 Zeile 16 v. o. füge hinzu: „Vgl. auch Menthocitronellol im Spl. Bd. III, S. 332".

„ 88 zwischen Z. 12 u. 11 v. u. schalte ein: „3) ***Terpenalkohole*** $C_{10}H_{16}O$ *siehe Hptw. Bd. III, S. 504 ff. u. Spl. dazu*".

Seite 88 zwischen Z. 11 u. 10 v. u. schalte ein: „**2. Sesquiterpenalkohole** $C_{15}H_{26}O$ *siehe Hptw. Bd. III, S. 513, 549* (*Santalol*) *u. Spl. dazu*".

„ 95 Zeile 6 v. u. hinter: „***Menthandiol(6,8)***" füge hinzu: „[richtiger gezählt ***Menthandiol(2,8)***] *s. Spl. Bd. III, S. 353*".

„ 96 zwischen Z. 12 u. 11 v. u. füge hinzu: „Verbb. $C_{10}H_{18}O_2$ s. auch Spl. Bd. III, S. 353, ferner Sobrerol Hptw. Bd. III, S. 508 u. Spl. dazu".

„ 97 nach Z. 1 v. u. füge hinzu: „4) ***Dibornyl*** und ***Campherpinakon*** *s Hptw. Bd. III, S. 501 u. Spl. Bd. III, S. 370—371*".

„ 101 „ „ 1 v. u. füge hinzu: „**Menthandiolon** $C_{10}H_{18}O_3$ *s. Spl. zu Bd. III, S. 484 u. 505*".

„ 115 zwischen Z. 28 u. 29 v. o. schalte ein: „**Dibromderivat** *s. Hptw. Bd. III, S. 690, Z. 16 v. u.*".

„ 117 „ „ 6 u. 7 v. o. schalte ein: „***Pinol*** $C_{10}H_{16}O$ *s. Hptw. Bd. III, S. 507 und Spl. dazu*".

„ 149 „ „ 22 u. 21 v. u. schalte ein: „10) Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O_3$ (*S. 416*). **Triacetat des Menthantriols(1,2,8)** $C_{16}H_{26}O_6 = C_{10}H_{17}(O.CO.CH_3)_3$. *B.* Aus Menthanthriol (Spl. Bd. I, S. 101) und Essigsäureanhydrid bei 105—115° (GINSBERG, *Ж.* **29**, 255; *C.* **1897** II, 417). — Kp_{20}: 193—195°. Giebt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Menthendiol(1,2)-Diacetat".

„ 222 Zeile 8 v. o. statt: „0,00031" lies: „0,031".

„ 268 zwischen Z. 7 u. 8 v. o. schalte ein: „4) ***Säure*** $C_{12}H_{18}O_3$ aus Cedren *s. Spl. Bd. III, S. 403*".

„ 301 Zeile 25 v. u. statt: „182" lies: „1821".

„ 304 zwischen Z. 29 u. 30 v. o. schalte ein: „**Dianhydrid des 2,5-Diisonitrosoderivats** *siehe* **Bis-Methylisoxazolon**, *Hptw. Bd. III, S 717, Z. 7 v o.*

„ 338 Zeile 3 v. u. statt: „436" lies: „464".

„ 381 „ 10 v. o. muss die Constitutionsformel (nach BREDT) lauten:

$$\begin{matrix} (CH_3)_2C.C(OH)(CO_2H) & \\ \quad\cdot & >CH_2 \\ „\ CH_3.C(CO_2H)\quad CH_2 & \end{matrix}“.$$

„ 472 „ 16 v. u. statt: „neutralisirt mit K_2CO_3" lies: „in welchem zur Neutralisation der Salzsäure K_2CO_3 aufgelöst ist".

„ 482 nach Z. 1 v. u. füge hinzu: „4) ***Menthocitronellal*** *s. Spl. Bd. III, S. 347*".

„ 483 zwischen Z. 23 u. 22 v. u. schalte ein: „**Citral** und ähnliche Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ *s. Hptw. Bd. III, S. 506 ff. u. Spl. dazu*".

„ 518 „ Z. 23 u. 24 v. o. schalte ein: „**1,2-Dibrom-1-Methylcyclohexanon(3)** *s. Hptw. Bd. III, S. 111, Z. 19 v. o.*".

„ 521 nach Z. 19 v. o. schalte ein: „8) ***Dihydroisocampher*** *s. Hptw. Bd. III, S. 476 u. Spl. dazu.*
9) ***Tetrahydroeucarvon*** *s. Spl. Bd. III, S. 353*".

„ 528 zwischen Z. 11 u. 12 v. o. füge hinzu: „8) u. s. w. ***Campherarten*** $C_{10}H_{16}O$ *siehe Hptw. Bd. III, S. 485—512 u. Spl. dazu*".

„ 528 „ „ 19 u. 20 v. o. schalte ein: „**Methylcampher** *s. Hptw. Bd. III, S. 512*".

„ 528 „ „ 32 u. 33 v. o. schalte ein: „***Campherarten*** $C_{12}H_{20}O$ *s. Hptw. Bd. III, S. 512*".

„ 529 „ „ 3 u. 4 v. o. schalte ein: „**10. Campherarten** $C_{15}H_{26}O$ *siehe Hptw. Bd. III, S. 513—515 u. Spl. Bd. III, S. 386—387*".

„ 529 „ „ 15 u. 16 v. o. füge hinzu: „5) ***Camphenon*** und ***Isocamphenon*** *s. Hptw. Bd. III, S. 500—501*".

„ 529 „ „ 17 u. 16 v. u. schalte ein: „4) ***Pulegenaceton*** *s. Spl. Bd. III, S. 387*".

„ 529 „ „ 12 u. 11 v. u. schalte ein: „**Cedron** $C_{15}H_{24}O$ *s. Spl. Bd. III, S. 403*".

„ 536 nach Z. 6 v. o. schalte ein: „**Tetrahalogenderivate** *siehe* **Chinontetrachlorid u. s. w.** *Hptw. Bd. III, S. 329*".

„ 539 zwischen Z. 24 u. 23 v. u. schalte ein: „**Dihalogenderivate** *s. Chinon-Dichlorid und -Dibromid Hptw. Bd. III, S. 329.*
Trihalogenderivat *s. Monochlorchinondichlorid Hptw. Bd. III, S. 331*".

„ 560 „ „ 21 u. 20 v. u. schalte ein: „3) ***1-Methyl-4-Methoäthylcyclohexanon(3)-oxim(2)*** *s. 2-Isonitrosomenthon, Spl. Bd. III, S. 349*".

Seite 579 zwischen Z. 13 u. 12 v. u. schalte ein: „**2. *Cyclamose, Cyclamosin** (*S. 1059*). Hat nach RAYMAN, *C.* **1897** I, 230, die Zusammensetzung $C_{36}H_{62}O_{31}$. Weisses amorphes Pulver, schwach süss. Zerfliesst an der Luft. Giebt mit Salzsäure nur d-Fructose“.

„ 660 Zeile 28—29 v. o. statt: „Die aus dem .... Trimethylamin ....“ lies: „Das Alkalisalz der aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschiedenen freien Trimethylaminovaleriansäure liefert bei 120° Trimethylamin ...“.

„ 783 „ 1 v. o. nach „**Hydroxycamphocarbamidsäure**“ füge hinzu: „**Homocampheramidsäure**“.

„ 815 zwischen Z. 4 u. 3 v. u. füge hinzu: „**Nitril der Camphocarbonsäure** $C_{10}H_{15}O.CN$ *s. Cyancampher Hptw. Bd. III, S. 497 u. Spl. dazu*“.
„**Homologe des Cyancamphers** *s. Hptw. Bd. III, S. 512—513*“.

„ 839 Zeile 12 v. o. statt: „*Hydroxylamid*“ lies: „*Hydroxyloxamid*“.

C) zum II. Bande des Hauptwerkes.

(Siehe auch Ergänzungsband II, S. 1245.)

„ 42 „ 25 v. o. statt: „$C_6H_5.CHCl_2$“ lies: „$C_6Cl_5.CHCl_2$“.
„ 116 „ 33 v. o. füge hinzu: „K: 0,00130 (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 309)“.
„ 202 „ 7 v. o. füge hinzu: „K: 0,00026 (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 309)“.
„ 202 „ 8 v. u. füge hinzu: „K: 0,0069 (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 309)“.
„ 278 „ 19 v. o. die Formel muss lauten:

$$\begin{array}{l} C_6H_3\langle^{CH}_{CH}\rangle \!\!=\! CH\text{“.} \\ \cdot \\ \text{„}C_6H_4\!>\!CH \end{array}$$

„ 280 „ 10 v. o. füge hinzu: „Man lässt ein Gemisch aus α-Chlornaphtalin, überschüssigem Benzol und $AlCl_3$ 12 Stunden stehen und erhitzt dann auf dem Wasserbade, so lange HCl entweicht (CHATTAWAY, *Soc.* **63**, 1188)“.
„ 280 „ 10 v. o. statt: „Flüssig“ lies: „Wachsartig. Schmilzt unscharf, ist bei 45° vollständig geschmolzen“.
„ 280 „ 22—25 v. o. streiche den Passus: „Man lässt ein Gemisch ... *Soc.* **63**, 1188)“.
„ 332 „ 13—15 v. o. Der Passus: „Dioxalat .... (H., D.)“ ist zu streichen.
„ 334 „ 15 v. o. hinter „365“ schalte ein: „BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 307“.
„ 419 „ 7 v. o. statt: „Dimethylfumaramidsäure“ lies: „Dimethylfumaranilsäure“.
„ 427 „ 11 v. u. füge hinzu: „K: 0,0039 (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 189)“.
„ 430 „ 6 v. o. füge hinzu: „K: 0,0285 (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 640)“.
„ 472 „ 22—21 v. u. streiche die Angabe: „Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 656“.
„ 486 „ 27 v. o. statt: „Chlor-2,4-Dinitrobenzol“ lies: „1-Chlor-3,4-Dinitrobenzol“.
„ 538 „ 11 v. u. statt: „*R.* 7“ lies: „*R.* **6**“.
„ 556 „ 28 v. o. u. s. w. Die hier behandelte Base $C_{10}H_{15}N$ ist identisch mit der im Hptw. Bd. II, S. 558, sub Nr. 4 behandelten Base und besitzt die Structur des ***p-Amino-Tertiärbutylbenzols*** $NH_2.C_6H_4C(CH_3)_3$ (vgl. SENKOWSKI, *B.* **24**, 2974).
„ 644 „ 18 v. u. statt: „Diäthyl-p-Phenolmethan“ lies: „Diäthyl-Di-p-phenolmethan“.
„ 664 „ 27 v. u. füge hinzu: „K: 0,0756 (O., *Ph. Ch.* **3**, 184)“.
„ 681 „ 3 v. o. füge hinzu: „K: 0,158 (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 185)“.
„ 683 „ 17 v. u. füge hinzu: „K: 0,153 (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 185)“.
„ 793 „ 30 v. o. statt: „p-Bromphenyl-α-Oxypropionsäure“ lies: „p-Bromphenylthio-α-Oxypropionsäure“.
„ 958 zwischen Z. 3 u. 2 v. u. schalte ein: „$1^1,1^1$-Dichlorhomobrenzkatechinmethylenäther $CH_2:O_2:C_6H_3.CHCl_2$ s. Hptw. Bd. III, S. 102“.
„ 962 Zeile 12 v. o. statt: „**Toluchinoyl-2,3,5,6-Tetroxim**“ lies: „**Toludichinoyl-2,3,5,6-Tetroxim**“.
„ 967 „ 20 v. o. statt: „$C_2H_5.C_6H_3(OH)_3$“ lies: „$C_2H_5.C_6H_3(OH)_2$“.
„ 1079 „ 3—4 v. o. statt: „Verbindet sich mit parasubstituirten Aminen zu Triphenylmethanderivaten“ lies: „Löst sich in Essigsäure mit blauer Farbe. Verbindet sich mit vielen aromatischen Aminen sehr leicht zu Triphenylmethanderivaten“.
„ 1079 „ 12 v. u. statt: „42°“ lies: „62°“.

Seite 1227 Zeile 29 v. u. statt: „0,0004“ lies: „0,00006“.
„ 1309 „ 10 v. u. statt: „BRUNNER“ lies: „BRUNER“.
„ 1312 „ 1 v. u. füge hinzu: „K: 0,0202 (FRANKE, *Ph. Ch.* **16**, 490)“.
„ 1319 „ 13—15 v. o. streiche den Passus: „Das aus p-Nitrobenzoylchlorid“ .... bis .... „Nitrobenzoylphenylhydrazin“.
„ 1319 „ 27 v. u. statt: „Schwer löslich“ lies: „Leicht löslich“.
„ 1323 „ 16—17 v. o. streiche die Angabe: „Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 189“.
„ 1433 „ 4 v. o. statt: „94°“ lies: „96°“.
„ 1516 „ 14 v. o. statt: „347“ lies: „247“.
„ 1551 „ 9 v. o. streiche: „184“.
„ 1554 „ 15—14 v. u. streiche die Angabe: „Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 185“.
„ 1555 „ 13 v. o. streiche die Angabe: „Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 185“.
„ 1660 „ 25 v. o. statt: „***Aethylphenäthylonsäure(4)***“ lies: „***o-Aethylbenzoylameisensäure***“.
„ 1665 „ 27 v. u. vor ROSER schalte ein: „GABRIEL, MICHAEL, *B.* **11**, 1683“.
„ 1721 „ 16 v. o. statt: „Benzylidenaceton“ lies: „Benzylidenacetophenon“.
„ 1724 „ 4 v. o. statt: „***Oxydiphenylmethancarbonsäure***“ lies: „***Oxytriphenylmethancarbonsäure***“.
„ 1786 „ 23 v. u. statt: „*B.* **19**“ lies: „*G.* **19**“.
„ 1804 „ 13 v. o. statt: „$C_{15}H_{15}NO_2$“ lies: „$C_{13}H_{15}NO_2$“.
„ 1812 „ 3—2 v. u. die Structurformel muss lauten: „$C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CH_2.C(C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$“.
„ 1822 „ 7—9 streiche den Passus: „Hierdurch gehen zunächst .... 100°, löst sie“ und setze dafür: „Das nach Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Säuregemisch wird aus Wasser krystallisirt, wobei zunächst 3-Nitrophtalsäure krystallisirt, welche durch mehrmalige Krystallisation aus Wasser gereinigt wird. Die wässerige Mutterlauge verdampft man, trocknet den Rückstand 2 Stunden bei 100°, löst ihn“.
„ 1904 „ 9 v. u. statt: „Schmelzp.: 280°“ lies: „Schmilzt bis 280° noch nicht“.

D) zum II. Ergänzungsbande.

(Siehe auch Ergänzungsband II, S. 1246.)

„ 12 nach Z. 22 v. o. schalte ein: „**Fenchylhalogenide** *s. Spl. Bd. III, S. 342—343*“.
„ 73 Zeile 3 v. o. statt: „**Benzsulfhydroxamsäure**“ lies: „**Benzolsulfhydroxamsäure**“.
„ 108 zwischen Z. 13 u. 14 v. o. schalte ein: „**7b. Triterpene** $C_{30}H_{48}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 540*“.
„ 121 „ Z. 3 u. 4 v. o. schalte ein: „**II. Tetraterpen** $C_{40}H_{64}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 541*“.
„ 125 Zeile 21 v. o. statt: „1374“ lies: „1383“.
„ 134 „ 15 v. u. statt: „Tetraphenylenpinakolindiacetat“ lies: „Tetraphenylenpinakondiacetat“.
„ 180 zwischen Z. 25 u. 26 v. o. schalte ein: „**Ester des Chinovits** *s. Hptw. Bd. III, S. 575, Z. 3 v. u.*“
„ 502 Zeile 10 v. o. statt: „478“ lies: „480“.
„ 502 „ 29 v. o. statt: „Kp: 164°“ lies: „Kp_{28}: 164°“.
„ 573 zwischen Z. 27 u. 26 v. u. schalte ein: „**Hydrochinon-Glykosid** *s. Arbutin, Hptw. Bd. III, S. 571—572*“.
„ 581 Zeile 25 v. u. statt: „**Toluchinoyl-2,3,5,6-Tetroxim**“ lies: „**Toludichinoyl-2,3,5,6-Tetroxim**“.
„ 607 nach Z. 16 v. u. füge hinzu: „**Diacetylderivat** *s.* **Diacetyloxanthranol**, *Hptw. Bd. III, S. 244*“.
„ 632 Zeile 5 v. o. statt: „Schwefelsäure“ lies: „Formaldehydlösung“.
„ 654 „ 26 v. u. statt: „*C.* **1887**“ lies: „**1897**“.
„ 676 „ 1 v. o. statt: „**Bisphenylmethylbenzol**“ lies: „**Bisphenylmethylolmesitylen**“.

Seite 693 Zeile 26 v. o. statt: „**2-Methyl-2,3-Didihydrobenzopyran**“ lies: „**2-Methyl-2,3-Dihydrobenzopyran**“.

„ 813 „ 22 v. u. statt: „OHRDE“ lies: „THIELE“.

„ 818 „ 16 v. o. statt: „*o-Nitrobenzylameisensäureoxim*“ lies: „*o-Nitrobenzoylameisensäureoxim*“.

„ 843 „ 9 v. o. statt: „531“ lies: „537“.

„ 883 „ 6 v. o. statt: „**3.**“ lies: „**2.**“.

„ 883 „ 8 v. u. statt: „***Isopyritritarsäure***“ lies: „***Isopyrotritarsäure***“.

„ 886 „ 29 v. u. statt: „JAMER“ lies: „JAMES“.

„ 886 „ 28 v. u. statt: „83°“ lies: „– 8,3°“.

„ 925 „ 14 v. o. füge hinzu: „Monoklin (TÄUBER, *Z. Kr.* **33**, 81)“.

„ 925 zwischen Z. 25 u. 24 v. u. schalte ein: „**Glykosid des Linksmandelsäurenitrils** *s. Amygdalin, Hptw. Bd. III, S. 569—576 u. Spl. dazu*“.

„ 925 Zeile 1 v. u. füge hinzu: „Monoklin (TÄUBER, *Z. Kr.* **33**, 81)“.

„ 969 „ 1 v. o. die Structurformel muss lauten:

```
          CH3                        CH3
        /    \                     /    \
       |      NH\              /NH      |
       |         >C : C<        |
  „CH3 |      CO/              \CO      | CH3“.
        \    /                     \    /
```

„ 991 nach Z. 1 v. u. schalte ein: „**5. Säure** $C_{18}H_{22}O_3$. **Nitril** *s. Cyanbenzylcampher, Hptw. Bd. III, S. 514*“.

„ 1020 Zeile 21 v. u. statt: „228“ lies: „223“.

„ 1028 „ 22 v. o. füge hinzu: „Entsteht auch aus Piperonylsäuremethylester und Ammoniak (VAN LINGE, *R.* **16**, 48). — Schmelzp.: 166° (v. L.)“.

„ 1046 „ 8 v. o. statt: „$C_{15}H_{17}O_4N$“ lies: „$C_{15}H_{17}O_5N$“.

„ 1046 „ 13 v. o. statt: „$C_{15}H_{17}O_5N$“ lies: „$C_{15}H_{17}O_6N$“.

„ 1047 „ 12—10 v. u. sind zu streichen.

„ 1051 „ 23 v. u. statt: „3134“ lies: „3234“.

„ 1057 „ 1 v. o. statt: „$C_{16}H_{20}O_6NBr$“ lies: „$C_{18}H_{20}O_6NBr$“.

„ 1066 „ 1 v. u. statt: „$C_{13}H_{12}O_{10}N_2Br_2$“ lies: „$C_{13}H_{12}O_{10}N_3Br$“.

„ 1072 „ 11 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 107°“.

„ 1076 zwischen Z. 24 u. 23 v. u. schalte ein: „**Nitril** *und dessen Monimid s. Hptw. Bd. III, S. 271, Z. 14—25 v. o.*“.

„ 1076 Zeile 10 v. u. statt: „1869“ lies: „1868“.

„ 1080 „ 12 v. u. statt: „$C_{10}H_{10}O_2NBr_2$“ lies: „$C_{10}H_{10}O_2NBr$“.

„ 1096 „ 11 v. u. statt: „$C_{22}H_{22}O_4$“ lies: „$C_{20}H_{22}O_4$“.

„ 1097 „ 10 v. u. statt: „84°“ lies: „81°“.

„ 1111 „ 24 v. o. statt: „$C_9H_3O_5$“ lies: „$C_9H_8O_5$“.

„ 1120 „ 27 v. u. statt: „3632“ lies: „2632“.

„ 1123 „ 5 v. o. füge hinzu: „Zersetzt sich bei 107—108°“.

„ 1124 zwischen Z. 11 u. 12 v. o. schalte ein: „**Glykosid des Daphnetins** *s. Daphnin, Hptw. Bd. III, S. 580*“.

„ 1147 Zeile 7 v. o. statt: „250“ lies: „239“.

„ 1148 „ 1 v. o. statt: „$C_{15}H_{15}O_5N$“ lies: „$C_{17}H_{15}O_5N$“.

„ 1148 „ 18 v. o. füge hinzu: „**Dinitril** $CO(C_6H_4.CN)_2$ *s. Di-p-cyanbenzophenon, Hptw. Bd. III, S. 180, Z. 3 v. u.*“

„ 1157 „ 2 v. u. statt: „$C_{20}H_{16}O_3$“ lies: „$C_{28}H_{16}O_3$“.

„ 1158 „ 11 v. o. statt: „184°“ lies: „84°“.

„ 1158 „ 21 v. o. die Structurformel muss lauten: „$(CH_3.O)_3^{3,4,5}(HO)^2C_6H(CO_2H)^1$“.

„ 1158 zwischen Z. 29 u. 30 v. o. schalte ein: „**Isomere Trimethyläthersäure** $C_{10}H_{12}O_6 = (CH_3.O)_3(HO)C_6H.CO_2H$. *B.* Man behandelt den Dimethyläther des 2,3,4,5-Tetraoxy-1-Propen(1^2)-ylbenzols (S. 630) mit CH_3J und oxydirt das entstehende alkaliunlösliche Oel mit Permanganat (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **29**, 1803). — Krystalle aus Wasser. Schmelzpunkt: 139—140°“.

„ 1164 Zeile 22 v. o. statt: „$C_{12}H_{15}O_6N$“ lies: „$C_{11}H_{13}O_6N$“.

„ 1205 „ 26 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 142°“.

„ 1220 „ 31 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 80—82°“.

„ 1236 „ 20 v. o. statt: „*B.* **30**, 464“ lies: „*B.* **30**, 364“.

„ 1240 zwischen Z. 15 u. 16 v. o. schalte ein: „**Sordidasäure** $C_9H_{10}O_4 + {}^1/_2H_2O$. *V.* In Lecanora sordida var. rugosa (HESSE, *B.* **30**, 364). — Nadeln. Schmelzp.: 172° (Zersetzung)“.

E) zum III. Bande des Hauptwerkes.

(Erst nach Drucklegung der entsprechenden Seiten des Ergänzungsbandes bekannt geworden.)

Seite 102 Zeile 22 v. o. statt: „MIELCK" lies: „MIELCH".
„ 105 „ 26 v. o. statt: „500" lies: „50".
„ 158 „ 17 v. o. statt: „$C_{18}H_{15}ClNO$" lies: „$C_{18}H_{15}OCl$".
„ 249 „ 8 v. o. statt: „*B.* **2**" lies: „*B.* **21**".
„ 505 „ 16—14 v. u. sind zu streichen. Vgl. Spl. Bd. III, S. 212 den Artikel α-Dicarvelon.
„ 522 zwischen Z. 30 u. 31 v. o. schalte ein: „**Pinennitrolamin** $C_{10}H_{16}(NO)(NH_2)$ *und Alkylderivate s. Hptw. Bd. IV, S. 57*".

F) zum III. Ergänzungsbande.

„ 5 Zeile 26 v. o. statt: „1114" lies: „1214".
„ 5 „ 11 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 175°".
„ 6 „ 4 v. o. füge hinzu: E. FISCHER, FAY, *B.* **28**, 1982".
„ 17 „ 8 v. o. statt: „$(C_6N_5.CH:NH)_2$" „$(C_6H_5.CH:NH)_2$".
„ 28 zwischen Z. 12 u. 11 v. u. schalte ein: „**Verbindung* $C_{15}H_{13}N$ (*S. 37*). *Die Verbindung ist hier zu streichen. Vgl.* **Dinitril der 4-Phenyl-1,4-Dihydrolutidindicarbonsäure(3,5)**, Spl. zu Bd. IV, S. 370".
„ 37 Zeile 15 v. o. hinter „886" füge hinzu: „LAPWORTH, *Soc.* **79**, 1274".
„ 38 „ 15 v. o. hinter „886" füge hinzu: „LAPWORTH, *Soc.* **79**, 1274".
„ 38 zwischen Z. 16 u. 17 v. o. schalte ein: „**N-Propyl-p-Nitroisobenzaldoxim** $C_{10}H_{12}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH—N.C_3H_7$ (CH und N über —O— verbunden). Nadeln. Schmelzp.: 77°. Schwer löslich in Benzol und Aether, etwas löslich in Chloroform (PIERRON, *Bl.* [3] **21**, 785)".
„ 39 Zeile 22 v. o. statt: „**Nitrobenzylidenderivat**" lies: „**p-Nitrobenzylidenderivat**".
„ 39 „ 23 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 178°".
„ 43 „ 12 v. o. statt: „662" lies: „602".
„ 44 „ 12—10 v. u. streiche den Passus: „Durch Kochen .... D°: 0,986".
„ 44 „ 6 v. u. schalte ein: „Durch Kochen von p-Tertiärbutylbenzylbromid mit Bleinitrat und Wasser (VERLEY, *Bl.* [3] **19**, 70). — Kp_{25}: 125°. D°: 0,986".
„ 56 „ 4 v. u. statt: „**o-Nitrobenzal-o-Oxybenzaldazin**" lies: „**m-Nitrobenzal-o-Oxybenzaldazin**".
„ 57 „ 19 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 128° (STÖRMER, *A.* **312**, 325 Anm.)".
„ 59 „ 3 v. u. statt: „101" lies: „1016".
„ 61 „ 9 v. u. statt: „$C_{28}H_{24}ON_2$" lies: „$C_{28}H_{24}O_3N_2$".
„ 62 „ 12 v. o. hinter „Hydrazinderivate des p-Oxybenzaldehyds (*S. 86*)" schalte ein: „**Aldazin des p-Methoxybenzaldehyds** $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (CH_3.O.C_6H_4.CH:N—)_2$. Gelbe Lamellen. Schmelzp.: 166—167° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 944)".
„ 65 „ 17 v. o. statt: „68°" lies: „78°".
„ 72 „ 30 v. u. hinter „aus Benzol" schalte ein: „Schmelzp.: 161—161,5°".
„ 73 „ 18 v. o. hinter „457)." schalte ein: „Aus Isoeugenol durch Ueberleiten des Dampfes mit Luft über eine glühende Platinspirale (TRILLAT, *C. r.* **133**, 823)".
„ 76 „ 20 v. u. die Structurformel muss lauten: „$(C_6H_5.SO_2.O)^4C_6H_3(OH)^3(CHO)^1$".
„ 82 zwischen Z. 5 u. 4 v. u. schalte ein: „**I. *Ketone** C_6H_8O (*S. 110—111*)".
„ 83 „ 1 v. o. ist zu streichen.
„ 90 „ 11 v. o. streiche: „3%iger".
„ 90 „ 12 v. o. füge hinzu: „D.R.P. 127424; *C.* **1902** I, 235".
„ 94 „ 24 v. u. statt: „$C_{22}H_{28}O_6N$" lies: „$C_{22}H_{28}O_6N_2$".
„ 98 „ 27 v. o. statt: „$C_{18}O_{14}O_3N_2$" lies: „$C_{18}H_{14}O_3N_2$".
„ 104 „ 11—12 v. o. Der Passus: „Condensirt sich .... Flavonderivaten" ist zu streichen.
„ 106 „ 9 v. u. statt: „*B.* **33**" lies: „*B.* **30**".
„ 114 zwischen Z. 35 u. 36 v. o. schalte ein: „**Oxim des m-Brom-p-Propionylanisols** $C_{10}H_{12}O_2NBr = C_2H_5.C(:N.OH).C_6H_3Br.O.CH_3$. Krystalle. Schmelzpunkt: 108° (POND, ERB, FORD, *Am. Soc.* **24**, 337)".

Seite 119 Zeile 23 v. u. statt: „$C_{25}H_{44}O_6S_3$" lies: „$C_{25}H_{44}S_3$".
„ 144 „ 7 v. o. hinter „2959" schalte ein: „*A.* **300**, 271".
„ 144 „ 13 v. o. statt: „**1-Oxy-2-Benzoylcampher**" lies: „**1-Oxy-2-Benzoylcamphen**".
„ 144 zwischen Z. 14 u. 15 v. o. schalte ein: „5) ***Benzalcampher*** *s. Hptw. Bd. III, S. 514 u. Spl. dazu*".
7. Cuminalcampher $C_{20}H_{26}O$ *s. Hptw. Bd. III, S. 514 und Spl. dazu.*"
„ 163 Zeile 35 v. o. statt: „*Soc.* **73**" lies: „*Soc.* **75**".
„ 169 „ 19 v. u. Die Structurformel muss lauten: „$C_6H_5.CH(S.C_2H_5).CH_2.C(S.C_2H_5)_2.C_6H_5$".
„ 176 nach Z. 1 v. u. schalte ein: „7) ***Cinnamylcampher*** *s. Hptw. Bd. III, S. 514*".
„ 183 Zeile 5 v. u. statt: „44" lies: „34".
„ 184 „ 19 v. o. statt: „*B.* **28**" lies: „*B.* **21**".
„ 187 zwischen Z. 9 u. 10 v. o. schalte ein: „3) ***Naphtylmethylcampher*** *s. Spl. zu Bd. III, S. 514*".
„ 199 „ 4 v. u. statt: „126°" lies: „129°".
„ 206 „ 4 v. u. statt: „Salzsäure" lies: „Jodwasserstoffsäure".
„ 207 zwischen Z. 15 u. 16 v. o. schalte ein: „**Oxime des 1-Methyl-4-Methoäthenyl-Cyclohexandions(2,3)** *s. Isonitrosopulegon und sein Oxim, Hptw. Bd. III, S. 509*".
„ 213 „ Z. 12 u. 13 v. o. füge hinzu: „5) ***Dicamphoryl*** *s. Hptw. Bd. III, S. 501 und Spl. dazu*".
„ 234 Zeile 2 v. o. statt: „175°" lies: „179°".
„ 234 „ 20 v. u. statt: „1148" lies: „1448".
„ 237 „ 30 v. o. statt: „2-Oxychalkon (S. 180)" lies: „2-Oxybenzylacetophenon (S. 167)".
„ 261 „ 3 v. u. statt: „$C_{11}H_8O_5Br_2$" lies: „$C_{11}H_6O_5Br_2$".
„ 268 „ 10—11 v. o. Die Formeln müssen lauten: „$C_{35}H_{35}N_5 = CH_3.C_6(NH_2)(NH.C_7H_7)_2(:N.C_7H_7)_2$".
„ 269 „ 5 v. u. statt: „$C_{12}H_{14}O_4Br_4$" lies: „$C_{16}H_{14}O_4Br_4$".
„ 272 „ 26 v. o. statt: „146—147°" lies: „46—47°".
„ 294 „ 22 v. o. statt: „224" lies: „244".
„ 297 „ 26 v. u. statt: „*C.* **1901** I" lies: „*C.* **1900** II".
„ 320 „ 13 v. o. füge hinzu: „Entsteht auch, wenn das Reductionsproduct, welches aus Phenanthrenchinon mit Zink und Salzsäure gewonnen wird, im Vacuum destillirt wird; ferner bei der Destillation von Phenanthrenhydrochinon-Monoacetat (JAPP, KLNGEMANN, *Soc.* **63**, 773)".
„ 340 „ 24 v. u. füge hinzu: „Löslichkeit in Wasser, Säuren und Alkalien: SACKUR, *B.* **35**, 1243".
„ 348 zwischen Z. 25 u. 26 v. o. schalte ein: „Ueber ein synthetisches Menthon vgl. ferner: LÉSER, *C. r.* **134**, 1115".
„ 350 Zeile 8 v. o. statt: „217" lies: „267".
„ 350 „ 11 v. o. statt: „297" lies: „267".
„ 351 „ 15 v. u. statt: „S. 484" lies: „S. 482" und statt: „*A.* **1238**" lies: „*A.* **238**".
„ 370 „ 2 v. u. füge hinzu: „Entsteht beim Kochen der aus Diazocampher + $KHSO_3$ entstehenden Verbindung $C_{10}H_{15}N_2SO_4K + H_2O$ (Hptw. Bd. III, S. 496, Z. 4 v. o.) mit verdünnter Salzsäure (RIMINI, *G.* **26** II, 292)".
„ 377 „ 22—34 v. o. sind zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 78, Z. 29—17 v. u. und Spl. dazu.
„ 381 „ 2 v. u. statt: „20" lies: „2066".
„ 382 „ 6 v. o. statt: „20" lies: „2067".
„ 452 „ 19 v. o. statt: „$C_{16}H_{20}O_4$" lies: „$C_{15}H_{20}O_4$".
„ 464 „ 19—21 v. o. und Z. 17—16 v. u. Die Angaben über **Tetraacetylkämpferol** sind zu streichen.
„ 509 „ 6 v. o. füge hinzu: „Entsteht als Nebenproduct bei der Umwandlung der Galactonsäure in Talonsäure mittels Pyridins (E. FISCHER, *B.* **27**, 1526)".
„ 509 „ 11 v. o. statt: „**2-Bromomethylfurancarbonsäure(5)**" lies: „**3- oder 4-Brom-2-Oxymethylfurancarbonsäure(5)**".
„ 514 „ 10 v. o. statt: „***2-Methylfurancarbonsäure(3)-Essigsäure(4)***" lies: „***3-Methylfurancarbonsäure(4)-Essigsäure(5)***".
„ 514 „ 17 v. o. statt: „**3-Monoäthylester**" lies: „**4-Monoäthylester**".
„ 531 „ 5 v. o. statt: „759" lies: „1759".
„ 566 „ 8 v. o. die Structurformel muss lauten: „$C_2H_5.O.C_9H_4O_2.C_6H_3(O.CH_3)(O.C_2H_5)$".

Seite 566 Zeile 12 v. o. die Structurformel muss lauten: „$C_2H_5.O.C_9H_4O_2.C_6H_3:O_2:CH_2$“.
„ 567 „ 26 v. o. die Structurformel des α-Aethylluteolins muss lauten:

```
HO/\—O—C ——<  >OH
  |  |    ..      OH  .
  |  |—CO.C.C2H5
   \/
   OH
```

„ 569 „ 5 v. u. statt: „$PtCl_4(C_{18}H_{23}O_2N_2Cl)_2$“ lies: „$PtCl_4(C_{18}H_{21}ON_2Cl)_2$“.
„ 591 „ 20 v. u. hinter; „Kp: 200—203°“ schalte ein: „im Vacuum“.
„ 592 „ 24 v. u. statt: „$C_{12}N_{10}O_2N_2S$“ lies: „$C_{12}H_{10}O_2N_2S$“.
„ 592 „ 10 v. u. statt: „118°“ lies: „108°“.
„ 600 „ 22 v. o. statt: „$C_{32}H_{47}O_8N$“ lies: „$C_{25}H_{41}O_8N$“.
„ 609 „ 21 v. u. statt: „**327**“ lies: „**317**“.
„ 638 „ 16 v. o. statt: „α-Isocinchinins“ lies: „α-Isocinchonins“.

